



Facultad de Química  
Departamento de Química Inorgánica

# *Bases de Schiff e iminofosforanos derivados de o-carborano y sus complejos metálicos*

Pablo Crujeiras Barral

Santiago de Compostela, Enero 2016







Memoria presentada por el licenciado  
Pablo Crujeiras Barral para la obtención  
del grado de Doctor por la Universidad de  
Santiago de Compostela.





## Departamento de Química Inorgánica

ANTONIO SOUSA PEDRARES, PROFESOR CONTRATADO DOCTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA,

HACE CONSTAR:

Que el trabajo que se recoge en la memoria titulada “Bases de Schiff e iminofosforanos derivados de *o*-carborano y sus complejos metálicos” fue realizado bajo su dirección por el licenciado Pablo Crujeiras Barral en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica y del Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS) de la Universidad de Santiago de Compostela, y que autoriza su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Químicas por parte del interesado.

Santiago de Compostela, 18 de septiembre de 2015

Antonio Sousa Pedrares

Pablo Crujeiras Barral





A mi familia



## Agradecimientos:

En primer lugar, a mi director de tesis, Dr. Antonio Sousa Pedrares, por acogerme en su grupo, por la dirección de este trabajo, por su implicación y su apoyo en todo momento, por sus enseñanzas. Sin duda, este trabajo nunca habría llegado a buen fin sin toda su dedicación. Gracias por todo. Gracias por haber confiado en mí todos estos años.

A todos los profesores del Departamento de Química Inorgánica, por el buen ambiente.

A Juan Gil y Cristina Viñas, por sus soluciones a mis problemas en todo momento.

A los compañeros que a lo largo de estos años han formado parte del grupo de investigación, Juan, Ana, Laura y José Luis, con los que he compartido parte de este trabajo. Gracias por todos los momentos vividos.

A los compañeros del Departamento, Cris, Vero, Magda, Anxela, Fátima, Paula, Brais, Marcelo, Se Manuel, con los que he vivido grandes momentos en los primeros años de esta tesis.

A los compañeros de laboratorio en el CIQUS, Luis Miguel, Rocío, Noemí, Sandra, con los que he compartido los últimos años de este trabajo.

A los compañeros de otros laboratorios del CIQUS, Juan, Silvia, Eva, Arcadio, por facilitarme la aclimatación al nuevo centro.

A todos los integrantes de los servicios generales de la Universidad de Santiago de Compostela, por los análisis y espectros realizados.

Entre los ajenos a la química:

A mis compañeros del grupo de gaitas, Ventura, Reiriz, Pablo, Darío, Gerardo. A mis colegas del gimnasio, Jesús, Carlos, Chimi. A mi entrenadora, Sofía. Gracias por todos esos buenos momentos alejado de la química.

A Uxía. Gracias por ser mi amiga.

Por último, quiero dar las gracias a las personas más importantes en mi vida:

A mis padres. Nunca seré capaz de agradecerlos lo suficiente todo lo que habéis hecho por mí. Gracias por todo.

A mi hermano y mi hermana. Gracias por estar siempre ahí. Gracias por todo.

A mi ahijado. Es sorprendente la cantidad de cosas que se pueden aprender de los niños.

A mis padrinos. Gracias por ser, junto a vuestras hijas, mi segunda familia.

A Mónica. Gracias por aguantarme.

A todas aquellas personas que de alguna manera han influido en mi vida, GRACIAS.

Finalmente, agradecer a la Xunta de Galicia, por la financiación de este trabajo a través del proyecto: PGIDIT, ref: 10PXIB209285PR.









## ABREVIATURAS

$\delta$	desplazamiento químico
$\mu\text{mol}$	micromol
$^{\circ}\text{C}$	grado Celsius
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	diclorometano
$\text{CHCl}_3$	cloroformo
d	doblete
dd	doble doblete
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
EI	<i>Electron Ionization</i>
EtOH	etanol
$\text{Et}_2\text{O}$	Éter dietílico
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
equiv	equivalente
f	fuerte (intensidad en IR)
FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i>
h	hora
HCl	ácido clorhídrico
Hz	Hertzio
i-PrOH	isopropanol
IR	espectroscopia de infrarrojo
J	constante de acoplamiento
K	grado Kelvin
M	molar
m	multiplete (RMN), media (intensidad en IR)
ma	multiplete ancho o múltiples señales anchas
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>
MeCN	acetonitrilo
MeOH	metanol
mg	miligramo
min	minuto
mf	muy fuerte (intensidad en IR)
mL	mililitro
mmol	milimol

MS	<i>Mass Spectrometry</i>
$m/z$	relación masa/carga
NALDI	<i>Non-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>
n-BuLi	n-butil litio.
ppm	partes por millón
q	cuarteto
s	singlete (RMN), segundo(s)
sa	singlete ancho o multiple señal ancha
t	triplete
THF	tetrahidrofurano
TOF	Time-Of-Flight
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
UV/Vis	Ultravioleta/visible



## Índice

<b>1 Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Estructura y propiedades .....	1
1.2 Derivados <i>nido</i> -carborano .....	4
1.3 Síntesis y reactividad de <i>o</i> -carboranos .....	8
1.3.1 Síntesis de <i>orto-closo</i> -carborano .....	8
1.3.2 Síntesis de <i>o</i> -carboranos sustituidos .....	9
1.3.2.1 Síntesis de <i>o</i> -carboranos C-sustituidos .....	9
1.3.2.1.1 A partir de decaborano y alquinos funcionalizados ...	9
1.3.2.1.2 Funcionalización de <i>orto</i> -carborano .....	10
1.3.2.2 Síntesis de <i>o</i> -carboranos B-sustituidos .....	15
1.3.2.2.1 A partir de decaborano funcionalizado .....	15
1.3.2.2.2 Funcionalización de <i>orto</i> -carborano .....	16
1.3.2.2.2.1 Boros en posición 4, 5, 7, 8, 9,10, 11 y 12 .....	16
1.3.2.2.2.1.1 Alquilación electrófila .....	16
1.3.2.2.2.1.2 Reacción con azufre .....	17
1.3.2.2.2.1.3 Reacciones de halogenación.....	17
1.3.2.2.2.1.4 Reacción de acoplamiento cruzado de Kumada.	18
1.3.2.2.2.1.5 Reacción de acoplamiento cruzado de	
tipo Negishi .....	19
1.3.2.2.2.1.6 Reacción de mercuración y talación .....	19
1.3.2.2.2.2 Boros en posición 3 y 6 .....	20
1.3.2.2.2.2.1 Reacción de “reconstrucción” .....	20
1.3.2.2.2.2.2 3-amino- <i>o</i> -carborano.....	22
1.3.2.2.2.2.3 Activación B-H.....	22
1.4 Química de coordinación con ligandos carborano .....	25
1.4.1 Bases de Schiff derivadas de <i>o</i> -carborano .....	28
1.4.2 Iminofosforanos derivados de carborano .....	33
<b>2 Objetivos y plan de trabajo.....</b>	<b>37</b>

2.1 Objetivos.....	37
2.2 Plan de trabajo.....	37
<b>3 Reactivos, disolventes y técnicas de análisis .....</b>	<b>41</b>
3.1 Reactivos.....	41
3.2 Disolventes .....	43
3.2.1 Disolventes deuterados .....	44
3.2.2 Secado de disolventes .....	45
3.3 Purificación por cromatografía en columna .....	45
3.4 Técnicas de caracterización .....	46
3.4.1 Análisis elemental.....	46
3.4.2 Difracción de rayos X .....	46
3.4.3 Espectrometría de masas .....	46
3.4.4 Espectroscopia IR.....	47
3.4.5 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....	47
<b>4 Bases de Schiff derivadas de o-carborano .....</b>	<b>49</b>
4.1 Discusión de resultados.....	49
4.1.1 Síntesis de los precursores <b>1-8</b> .....	50
4.1.1.1 Síntesis del aldehído <b>1</b> .....	50
4.1.1.2 Síntesis de los iminofosforanos <b>2-8</b> .....	50
4.1.2 Síntesis de las bases de Schiff <b>9-15</b> .....	53
4.1.2.1 Reactividad y funcionalización.....	55
4.1.2.1.1 Síntesis de derivados <i>nido</i> . Estabilidad .....	55
4.1.2.1.2 Reacciones sobre el enlace imino .....	57
4.1.2.1.2.1 Síntesis de la amina <b>11A</b> .....	57
4.1.2.1.2.1.1 Estabilidad.....	59
4.1.2.1.2.2 Reactividad de 12 y 14 frente a PPh <sub>3</sub> : obtención de <b>16 y 17</b> .....	59
4.1.2.1.2.2.1 Estabilidad.....	61
4.1.2.1.3 Funcionalización con fósforo: obtención de <b>18-23</b> .....	62

4.1.2.1.4 Síntesis de derivados fosfito a partir de <b>10</b> . Compuestos <b>24</b> y <b>25</b> .....	66
4.2 Síntesis.....	72
4.2.1 Síntesis de los precursores .....	72
4.2.1.1 C-formil-o-carborano <b>1</b> .....	72
4.2.1.2 Síntesis de los iminofosforanos <b>2-8</b> .....	73
4.2.2 Síntesis de las bases de Schiff <b>9-15</b> .....	79
4.2.2.1 Síntesis del derivado <b>nido-11</b> .....	83
4.2.2.2 Síntesis de la amina <b>11A</b> .....	83
4.2.2.3 Síntesis de los compuestos <b>16</b> y <b>17</b> .....	84
4.2.2.3.1 Síntesis del derivado <b>nido-16</b> .....	85
4.2.2.4 Síntesis de los compuestos <b>18-23</b> .....	85
4.2.2.5 Síntesis de los compuestos <b>24, 24b</b> y <b>25</b> .....	89
4.3 Caracterización .....	92
4.3.1 Caracterización de los precursores <b>1-8</b> .....	92
4.3.1.1 Caracterización del aldehído <b>1</b> .....	92
4.3.1.2 Caracterización de los iminofosforanos <b>2-8</b> .....	95
4.3.2 Caracterización de las bases de Schiff <b>9-15</b> .....	98
4.3.2.1 Difracción de rayos X .....	103
4.3.2.1.1 Introducción.....	103
4.3.2.1.2 Descripción de las estructuras cristalinas <b>9-13</b> y <b>15</b> .....	105
4.3.3 Caracterización <b>nido-11</b> .....	111
4.3.3.1 Descripción de la estructura cristalina de <b>nido-11</b> ....	113
4.3.4 Caracterización de la amina <b>11A</b> .....	116
4.3.4.1 Descripción de la estructura cristalina de la amina <b>11A</b> .....	117
4.3.5 Caracterización de los compuestos <b>16</b> y <b>17</b> .....	119
4.3.6 Caracterización del compuesto <b>nido-16</b> .....	122
4.3.6.1 Descripción de la estructura cristalina de <b>nido-16</b> ....	123
4.3.7 Caracterización de los compuestos <b>18-23</b> .....	125

4.3.7.1 Descripción de las estructuras cristalinas de <b>18 y 20-23</b> .....	130
4.3.8 Caracterización de los compuestos <b>24 y 25</b> .....	135
4.3.8.1 Descripción de las estructuras cristalinas de <b>24 y 25</b> .....	139
<b>5 Complejos con ligandos base de Schiff-o-carborano</b> .....	<b>143</b>
5.1 Discusión de resultados.....	143
5.1.1 Ligandos base de Schiff sin sustituir .....	143
5.1.1.1 Complejos de estaño con ligandos base de Schiff ( <b>Sn-9, Sn-11, Sn-11b y Sn-13</b> ) y benzotiazol ( <b>Sn-16 y Sn-16b</b> ) .....	144
5.1.1.2 Complejos derivados de las bases de Schiff <b>12 y 14</b> : complejos <b>Pd-12, Pt-12 y Pt-14</b> .....	148
5.1.1.3 Complejos derivados de las bases de Schiff <b>9, 11 y 13</b> : complejos <b>Pt-9, Pt-11 y Pt-13</b> .....	154
5.1.2 Ligandos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina .....	158
5.1.2.1 Ligandos imino-fosfina.....	158
5.1.2.2 Ligando benzotiazol-fosfina .....	162
5.2 Síntesis.....	164
5.2.1 Síntesis de los complejos de estaño .....	164
5.2.2 Síntesis de los complejos de paladio y platino derivados de las bases de Schiff <b>12 y 14</b> .....	167
5.2.3 Síntesis de los complejos de platino derivados de las bases de Schiff <b>9, 11 y 13</b> .....	168
5.2.4 Síntesis de los complejos de paladio derivados de las fosfinas <b>18, 20, 21</b> y del benzotiazol <b>23</b> .....	169
5.3 Caracterización .....	172
5.3.1 Ligandos base de Schiff sin sustituir .....	172
5.3.1.1 Caracterización de los complejos de estaño base de Schiff ( <b>Sn-9, Sn-11, Sn-11b y Sn-13</b> ) y benzotiazol ( <b>Sn-16 y Sn-16b</b> ) .....	172
5.3.1.1.1 Descripción de las estructuras cristalinas de los complejos de estaño base de Schiff ( <b>Sn-9, Sn-11, Sn-11b y Sn-13</b> ) y benzotiazol ( <b>Sn-16 y Sn-16b</b> ) .....	177



5.3.1.2 Caracterización de los complejos derivados de las bases de Schiff <b>12</b> y <b>14</b> . Complejos <b>Pd-12</b> , <b>Pt-12</b> y <b>Pt-14</b> .....	185
5.3.1.2.1 Descripción de las estructuras cristalinas <b>Pd-12</b> y <b>Pt-12</b> .....	188
5.3.1.2.2 Descripción de las estructuras cristalinas <b>Pt-14</b> .....	194
5.3.1.3 Caracterización de los complejos derivados de las bases de Schiff <b>9</b> , <b>11</b> y <b>13</b> . Complejos <b>Pt-9</b> , <b>Pt-11</b> y <b>Pt-13</b> .....	196
5.3.1.3.1 Descripción de las estructuras cristalinas <b>Pt-9</b> , <b>Pt-11</b> y <b>Pt-13</b> .....	196
5.3.2 Ligandos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina. Complejos <b>Pd-18</b> , <b>Pd-20</b> , <b>Pd-21</b> , <b>Pd-23</b> y <b>Pt-20</b> .....	201
5.3.2.1 Descripción de las estructuras cristalinas <b>Pd-18</b> , <b>Pd-20</b> y <b>Pt-20</b> .....	205
<b>6 Iminofosforanos derivados de o-carborano</b> .....	<b>213</b>
6.1 Discusión de resultados .....	213
6.1.1 Síntesis de los iminofosforanos <b>26</b> y <b>27</b> .....	214
6.1.1.1 Estabilidad .....	215
6.1.2 Funcionalización con azufre: obtención de los derivados <b>28-31</b> .....	216
6.1.3 Funcionalización con fósforo: obtención de los derivados <b>32</b> y <b>33</b> .....	219
6.2 Síntesis .....	221
6.2.1 Síntesis de los iminofosforanos <b>26</b> y <b>27</b> .....	221
6.2.2 Funcionalización con azufre .....	223
6.2.3 Funcionalización con fósforo .....	225
6.3 Caracterización .....	227
6.3.1 Descripción de las estructuras cristalinas <b>26-33</b> .....	232
<b>7 Complejos con ligandos iminofosforano-o-carborano</b> .....	<b>241</b>
7.1 Discusión de resultados .....	241
7.1.1 Complejos de estaño con ligandos iminofosforano ( <b>Sn-26</b> y <b>Sn-26b</b> ) .....	242

7.1.2 Complejos derivados de los iminofosforanos disulfuro <b>29</b> y <b>31</b> ( <b>Pd-29</b> , <b>Pd-31</b> , <b>Pt-29</b> , <b>Pt-31</b> , <b>Pd29-dppe</b> y <b>Pd-29-dppm</b> ) .....	245
7.1.2.1 Comparación con ligandos sin carborano.....	252
7.1.2.2 Intercambio de fosfinas .....	254
7.1.2.3 Reactividad del complejo <b>Pd-29</b> : obtención de <b>34</b> y <b>35</b> .....	256
7.1.3 Complejos derivados de los fosfino-iminofosforanos <b>32</b> y <b>33</b> ( <b>Pd-32</b> , <b>Pd-32b</b> y <b>Pd-33</b> ) .....	259
7.2 Síntesis .....	265
7.2.1 Complejos de estaño derivados del iminofosforano <b>26</b> .....	265
7.2.2 Complejos de Pd y Pt derivados de los iminofosforanos <b>29</b> y <b>31</b> .....	266
7.2.3 Complejos de Pd derivados de los iminofosforanos <b>5</b> y <b>7</b> .....	268
7.2.4 intercambio de fosfina.....	269
7.2.5 Reactividad del complejo <b>Pd-29</b> .....	270
7.2.6 Complejos de Pd con las fosfinas <b>32</b> y <b>33</b> .....	271
7.3 Caracterización .....	273
7.3.1 Caracterización de los complejos de estaño <b>Sn-26</b> y <b>Sn-26b</b> ....	273
7.3.1.1 Descripción de las estructuras cristalinas <b>Sn-26</b> y <b>Sn-26b</b> .....	277
7.3.2 Caracterización de los compuestos <b>Pd-29</b> , <b>Pd-31</b> , <b>Pd-29-dppe</b> , <b>Pd-29-dppm</b> , <b>Pt-29</b> y <b>Pt-31</b> .....	281
7.3.2.1 Difracción de rayos X .....	285
7.3.2.1.1 Descripción de las estructuras cristalinas <b>Pd-29</b> , <b>Pt-29</b> y <b>Pt-31</b> .....	285
7.3.2.1.2 Descripción de las estructuras cristalinas <b>Pd-29-dppe</b> , <b>Pd-29-dppm</b> .....	292
7.3.3 Caracterización de los complejos <b>Pd-5</b> y <b>Pd-7</b> .....	296
7.3.3.1 Descripción de las estructuras cristalinas <b>Pd-5</b> y <b>Pd-7</b> .....	298
7.3.4 Caracterización de los compuestos <b>34</b> y <b>35</b> .....	300
7.3.4.1 Descripción de las estructuras cristalinas <b>34</b> y <b>35</b> .....	303

7.3.5 Caracterización de los complejos derivados de los fosfino- iminofosforanos <b>32</b> y <b>33</b> . Complejos <b>Pd-32</b> , <b>Pd-32b</b> y <b>Pd-33</b> .....	305
7.3.5.1 Descripción de las estructuras cristalinas <b>Pd-32b</b> y <b>Pd-33</b> .....	307
<b>8 Conclusiones</b> .....	<b>313</b>
<b>9 Bibliografía</b> .....	<b>323</b>





# 1 Introducción.

Los carbaboranos o simplemente carboranos, son clústeres moleculares poliédricos formados por átomos de boro y carbono que se estabilizan por enlaces covalentes deslocalizados a través de la estructura<sup>1</sup>. A diferencia de los organoboranos clásicos, los átomos de carbono del clúster presentan hasta cinco o seis enlaces, dando lugar a especies moleculares estables.

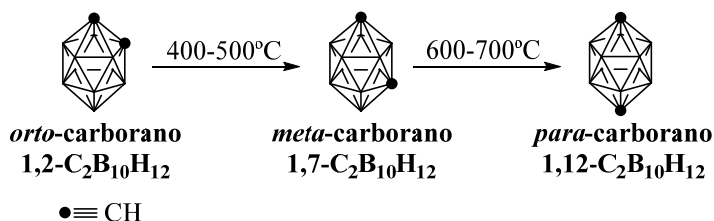
Los carboranos incluyen toda una serie de clústeres de boro y carbono tanto de estructura cerrada como abierta. Aunque el número de átomos de carbono no está limitado a uno o dos, estos son los derivados más conocidos. Así, se conoce toda la serie de carboranos neutros de estructura cerrada *closo*, de fórmula  $C_2B_{n-2}H_n$ ,  $n = 5-14$ , y la serie de aniones isoelectrónicos *closo*-( $CB_{n-1}H_n$ )<sup>-</sup>,  $n = 6-12$ . Se conocen también los derivados de estructura abierta, que incluyen *nido*, *aracno* e *hipo*, que se obtienen a partir de las estructuras cerradas por eliminación de uno, dos o tres vértices, respectivamente.

De toda esta variedad de compuestos que se incluyen bajo el nombre de carboranos, los más conocidos y estudiados son los clústeres icosaédricos, con doce vértices, isoelectrónicos con el anión  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . De hecho, la síntesis por primera vez de sales de este anión en 1960<sup>2</sup> sugirió la viabilidad de clústeres neutros, isoelectrónicos, de fórmula  $C_2B_{12}H_{12}$ . Pocos años más tarde, en 1963, investigadores de Estados Unidos y la Unión Soviética describían de forma simultánea la obtención del compuesto. Aunque los primeros carboranos, más pequeños, sub-icosaédricos, ya habían sido publicados a principios de esa década, el clúster icosaédrico  $C_2B_{12}H_{12}$  ya había sido caracterizado en laboratorios industriales en 1957 (Reaction Motors Inc.), en el curso de un programa del gobierno americano para el desarrollo de nuevos combustibles para cohetes y reactores. Este primer carborano conocido se conoce hoy en día como 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano o simplemente *o*-carborano ( $1,2-C_2B_{10}H_{12}$ ).

## 1.1 Estructura y propiedades.

Los dicarba-*closo*-dodecaboranos o carboranos, son clústeres formados por dos átomos de carbono y diez átomos de boro en una disposición icosaédrica ligeramente distorsionada. Existen tres isómeros que se diferencian en la posición relativa de los dos átomos de carbono, *orto* (1,2), *meta* (1,7) y *para* (1,12) (esquema 1.1). El isómero *orto* es estable al calentamiento hasta 400°C, mientras que por encima de esa temperatura isomeriza a los otros derivados, razón por la que fue el primero en ser obtenido y caracterizado. Así, entre 400 y 500°C isomeriza cuantitativa e

irreversiblemente a *meta*-carborano<sup>3</sup> en atmósfera inerte, el cual, a su vez, isomeriza a *para*-carborano<sup>4</sup> entre 600 y 700°C (esquema 1.1). Esta última isomerización es reversible, aunque el empleo de mayores temperaturas conduce a la descomposición.



**Esquema 1.1.** Isomerización de *orto*-carborano (1,2) a *meta*- (1,7) y *para*-carborano (1,12). Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

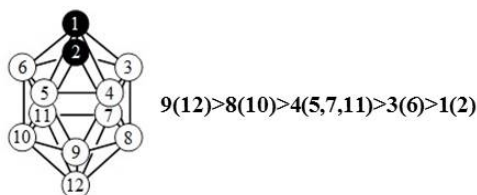
Es interesante destacar que estas isomerizaciones en atmósfera inerte ocurren también con los derivados sustituidos sin degradación del icosaedro *closo*-carborano, que se conoce como la “caja” del carborano.

En las unidades carborano los átomos de boro y carbono se encuentran hexacoordinados. De estos enlaces, sólo los enlaces terminales C-H y B-H son enlaces localizados de dos centros-dos electrones, mientras que los demás son enlaces deslocalizados de tres centros-dos electrones.

El hecho de que los átomos de carbono, más electronegativos, contribuyan con más electrones al clúster, da lugar a que los átomos de carbono sean electrónicamente deficientes. Debido a la geometría, éste efecto es mayor en los derivados *orto* que en los *meta* y que en los *para*. En los derivados *orto*, más relevantes para la presente tesis doctoral, los átomos de carbono, más deficientes en electrones, se encuentren en posiciones contiguas, lo que hace que se genere una distribución irregular de carga a lo largo de la unidad *orto*-carborano. La densidad electrónica en el *orto*-carborano aumenta desde los carbonos hacia las posiciones más alejadas. De esta forma, el *orto*-carborano sin sustituir presenta un momento dipolar permanente de 4,45 Debyes<sup>5</sup>.

Se ha demostrado que la densidad electrónica en *o*-carborano decrece en el orden 9 (12) > 8 (10) > 4 (5, 7, 11) > 3 (6) > 1 (2). Los números empleados se refieren al orden habitual de numeración para las posiciones de *o*-carborano (figura 1.1). Esta distribución irregular de densidad electrónica sobre las diferentes posiciones de la caja produce una diferencia en los efectos electrónicos que el grupo carboranilo ejerce sobre sus sustituyentes, dependiendo de la posición del sustituyente en la caja del carborano. Es decir, cuando se obtengan derivados orgánicos de carborano, la posición

de sustitución sobre la caja marcará el efecto electrónico que el grupo carboranilo ejerce sobre el resto orgánico.



**Figura 1.1.** Estructura de *o*-carborano con su esquema de numeración habitual y variación de la densidad electrónica según la posición. Los números entre paréntesis indican posiciones equivalentes. Las posiciones 1 y 2 equivalen a C-H, el resto de las posiciones (3-12) equivalen a B-H.

Debido a que las posiciones de los carbonos son las que menos densidad electrónica presentan, los *o*-carboranos sustituidos sobre sus carbonos, C-carboranilos, presentan un gran efecto electrón-atrayente. Los efectos electrónicos de los grupos B-carboranilo, o sea, con sustitución sobre los boros, dependen del boro en cuestión. Así, cuanto más alejado esté el átomo de boro con respecto a los carbonos de la caja, mayor será el efecto electrón-dador del grupo B-carboranilo. Esto es un reflejo de la distribución de la densidad electrónica, que sigue esa tendencia. Así, los carboranos sustituidos sobre los boros conectados a los boros B3 (y B6) son todavía electrón-atrayentes; los conectados a la posición B4 y equivalentes (B5, B7, B11) son electroneutros y los conectados a las posiciones B8 (y B10) y sobre todo B9 (y B12) son claramente electrón-dadores. Los B-carboranilos presentan una reactividad que los hace mucho más similares a compuestos orgánicos normales.

Esta distribución irregular de carga tiene una gran influencia en las propiedades de los carboranos, tanto de la propia unidad *orto*-carborano como de los sustituyentes unidos a ella. Así, los efectos inductivos tan diferentes que producen los dos extremos de *o*-carborano pueden modificar el pKa de grupos ligeramente ácidos conectados a la caja. Plesek demostró que los *o*-carboranos funcionalizados con tioles en la posición B9 tienen una acidez aproximadamente  $1 \times 10^5$  a  $1 \times 10^6$  veces menor que los correspondientes carboranos funcionalizados sobre uno de sus carbonos<sup>6</sup>. Tales diferencias en pKa se observan también en los tioles alquílicos y arílicos, siendo estos últimos más ácidos. Las mismas diferencias se observan para ácidos carboxílicos. Así, un grupo ácido ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ) unido al carbono de *orto*-carborano presenta un valor de pKa de 2.61 (50% EtOH en  $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>7</sup>, mientras que cuando está unido al boro B9 (opuesto a un carbono) el valor de pKa en las mismas condiciones es de 7.70<sup>8</sup>.

Diversos estudios experimentales, apoyados por cálculos teóricos demuestran que los C-carboranilos icosaédricos pueden actuar como electrón-trayentes, similares

a arilos fluorados, y los B(9,12)-carboranilos como electrón-dadores, similares a grupos alquilo<sup>9</sup>. Esta dicotomía es extremadamente inusual en química de coordinación y podría usarse como una herramienta versátil para regular las propiedades electrónicas de los ligandos sin alterar su impedimento estérico.

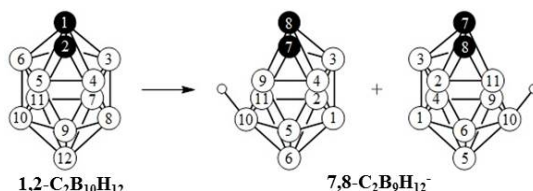
## 1.2 Derivados *nido*-carborano.

Debido a su estructura cerrada, los carboranos son compuestos de una gran estabilidad química, manteniéndose estables frente a agentes oxidantes, alcoholes y ácidos fuertes. No se atacan por ácido sulfúrico caliente y son esencialmente inertes frente a la mezcla de ácido sulfúrico y nítrico. Sin embargo, su punto débil es su susceptibilidad a la degradación alcalina. Así, la molécula de *orto-closo*-carborano ( $C_2B_{10}H_{12}$ ) se convierte cuantitativamente en la especie abierta aniónica *nido*- $[C_2B_9H_{12}]^-$  por tratamiento con hidróxido potásico en metanol (esquema 1.2).



**Esquema 1.2.** Reacción de degradación de *closo*-orto-carborano a *nido*-orto-carborano.

Esta reacción, presentada por primera vez por Wiesboeck y Hawthorne<sup>10</sup>, muestra la formación del anión *nido* 7,8-dicarbaundecaborato(1-) también conocido como anión carballuro. La degradación implica la abstracción de un átomo de boro de la caja para dar la especie abierta *nido*. La abstracción se realiza por ataque nucleófilo sobre el átomo de boro, por lo que el boro que es más susceptible de ser abstraído es el más electropositivo de la caja, es decir, uno de los dos que están unidos a los dos átomos de carbono (B3 y B6). Tal como se muestra en el esquema 1.3, cualquiera de las dos abstracciones conduce al mismo compuesto en caso de que el carborano de partida no esté sustituido, pero dan lugar a mezclas racémicas cuando se parte de moléculas sustituidas.



**Esquema 1.3.** Esquemas de numeración habituales de *closo*-orto-carborano y *nido*-orto-carborano. Los vértices marcados con círculos negros (1,2 en *closo*-carborano y 7,8 en *nido*-carborano) equivalen a C-H; el resto de los vértices (círculos blancos) equivalen a B-H.

Para realizar esta abstracción es necesario, por tanto, un reactivo nucleófilo que produzca el ataque. Además de las condiciones originales descritas en el esquema 1.2

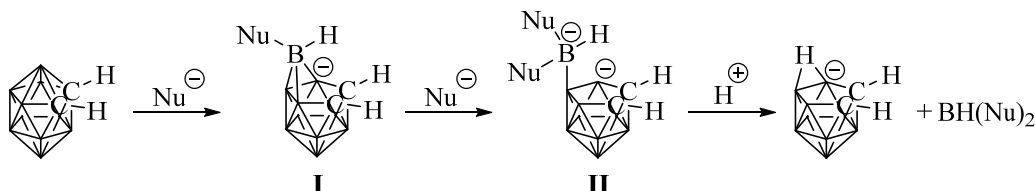


se han descrito otros agentes deboronantes, como aminas terciarias, hidrazina, amoníaco, piridina, piperidina<sup>11</sup>, pirrolidina o el anión fluoruro<sup>12</sup>, entre otros, dependiendo del carborano utilizado.

La presencia de sustituyentes sobre los carbonos de la caja obliga, en muchas ocasiones, a utilizar condiciones más suaves que las propuestas originalmente, normalmente debido a la disociación del sustituyente en esas condiciones. Un ejemplo es la obtención de *nido*-fosfino-carboranos, que debe ser llevada a cabo en condiciones más suaves (piperidina en tolueno o etanol<sup>13</sup>) debido a la baja estabilidad del enlace C<sub>caja</sub>-P en presencia de nucleófilos<sup>14</sup>.

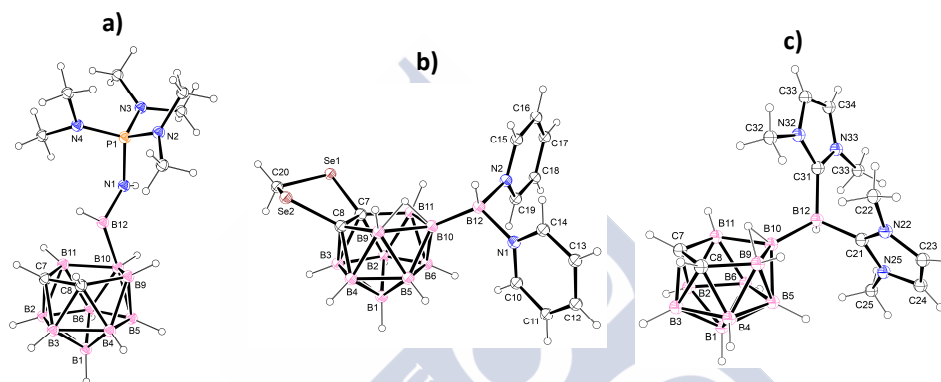
Los sustituyentes sobre los átomos de carbono del clúster pueden además influir en la tendencia del carborano a sufrir la reacción de deboronación. Se ha demostrado que la velocidad de la reacción no sólo depende del tipo de base usado sino también de las propiedades electrón-dadoras o electrón-atrayentes de los sustituyentes de la caja<sup>15</sup>. Así, algunos *orto*-carboranos con sustituyentes electrón-atrayentes, como grupos éster o aldehído en posición  $\alpha$  a la caja, pueden ser degradados al derivado *nido* en condiciones neutras<sup>16</sup>. En la misma línea, los únicos derivados base de Schiff adyacentes a *orto*-carborano presentados en la bibliografía (Xie y colaboradores) se degradan a sus derivados *nido* simplemente por tratamiento en metanol a reflujo, sin la necesidad de adicionar ninguna base<sup>17</sup>. El carácter electrón atrayente de estos grupos exalta la electrofilia de los carbonos B3 y B6, favoreciendo el ataque y, por tanto, la abstracción. Es interesante destacar que esta degradación a *nido* en condiciones neutras no ocurre para todos los sustituyentes electrón-atrayentes, como por ejemplo para carbamatos<sup>18</sup>.

El posible mecanismo<sup>19</sup> por el que parece transcurrir la reacción de deboronación, empieza por el ataque de un nucleófilo a uno de los átomos de boro más electrófilos del clúster (B3 o B6). Un segundo ataque nucleófilo al mismo átomo de boro y la posterior protonación dan como resultado la eliminación del borano BH(Nu)<sub>2</sub>, obteniéndose así el *nido*-carborano correspondiente (esquema 1.4).



**Esquema 1.4.** Posible mecanismo de degradación de *closo* a *nido-o*-carborano. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

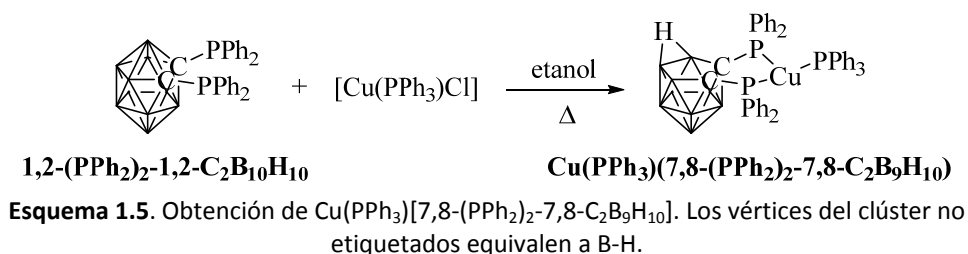
Este mecanismo se apoya en las estructuras de los aductos obtenidos por Davidson (tipo I)<sup>20</sup>, Wrackmeyer (tipo II)<sup>21</sup> y Willans (tipo II)<sup>22</sup>. Davidson y colaboradores aislaron el *nido*-aducto  $C_2B_{10}H_{12} \cdot N(H)P(NMe_2)_3$  (figura 1.2a) llevando a cabo la degradación de *o*-carborano mediante el tratamiento de éste con un iminofosforano. El control de la estequiometría del agente deboronante les permitió aislar el *nido*-aducto mostrado. Por su parte, Wrackmeyer y colaboradores aislaron el *nido*-aducto  $[10-(C_5H_6N)_2B-7,8-\mu-SeCD_2Se-nido-7,8-C_2B_9H_{10}]$  (figura 1.2b) por reacción de  $[(1,2-C_2B_{10}H_{10})Se_2Li_2](Et_2O)$  con  $CD_2Cl_2$  en presencia de piridina. La reacción de *o*-carborano con carbenos N-heterocíclicos permitió a Willans y colaboradores aislar el aducto mostrado en la figura 1.2c.



**Figura 1.2.** *Nido*-aductos obtenidos en la bibliografía.

Kennedy<sup>23</sup> describió en 2005 una ruta alternativa para la síntesis del anión *nido*-carborano que no se basa en el ataque nucleófilo sobre *closo*-carborano. Su método parte directamente de decaborano(14) y se apoya en el método descrito por Brellochs<sup>24</sup> para la obtención de monocarbaboranos  $[arachno-CB_9H_{14}]^-$ , por reacción entre decaborano y formaldehído en medio básico. Mediante el empleo de un gran exceso de formaldehído y un medio básico más fuerte, Kennedy obtuvo directamente *nido*-7,8- $C_2B_9H_{12}^-$  a partir de decaborano.

La bibliografía recoge además, casos en los que derivados *closo* con ambos carbonos de la caja sustituidos con grupos dadores neutros, se degradan a derivados *nido* por complejación con átomos metálicos. Este proceso fue observado por primera vez en 1993 por Teixidor y colaboradores<sup>25</sup>, que al tratar de coordinar *closo*-1,2-bis(trifenilfosfino)-carborano a un precursor de cobre (I) en etanol, obtuvieron directamente el complejo con el derivado *nido*, tal como se indica en el esquema 1.5.



Este proceso depende de las condiciones empleadas, ya que anteriormente se habían descrito las estructuras de complejos con la misma difosfina en su forma *closo*, con metales como cobalto(II)<sup>26</sup>, níquel(II)<sup>27</sup>, oro(I)<sup>28</sup>, paladio(II)<sup>29</sup> y platino(II)<sup>30</sup>, entre otros.

Los primeros ejemplos de evolución de difosfinas-carborano de su forma *closo* a *nido* implicaban iones metálicos  $d^{10}$ , ricos en electrones, como Cu(I), Ag(I)<sup>31</sup> y Au(I)<sup>32</sup>, aunque estos procesos se observaron también para otros sistemas, como Rh(III), Au(III)<sup>31</sup> y Pd(II)<sup>33</sup>. Por esta razón, al principio este fenómeno se atribuyó a la transferencia de densidad electrónica del metal a la caja por coordinación al átomo dador (fósforo) conectado al carbono de la caja, lo que daría lugar a la apertura de la caja haciendo que el boro apical esté menos retenido, más susceptible de recibir un ataque nucleófilo. Esta explicación se ha abandonado hoy en día, ya que no justifica toda la evidencia experimental encontrada desde entonces. En realidad, la explicación del fenómeno es el efecto contrario, ya que la coordinación del metal a los átomos donadores conectados a los carbonos del clúster, ejerce un efecto electrón-atrayente que hace más electrófilos a los átomos de boro conectados a los carbonos (B3 y B6), haciéndolos más susceptibles de sufrir un ataque nucleófilo. En estos casos, el uso de disolventes nucleófilos como etanol es suficiente para llevar a cabo la deboronación.

El empleo de disolventes nucleófilos parece ser la clave para que suceda la degradación de *closo* a *nido* tras la coordinación del centro metálico a los átomos coordinantes directamente unidos a los carbonos de la caja, ya que el empleo de disolventes no nucleófilos como diclorometano, permite obtener complejos en los que el clúster *closo* conserva su integridad. La reacción de las difosfinas  $[1,2-(PR_2)_2-C_2B_{10}H_{10}]$  ( $R = Ph, ^iPr$ ) con el precursor de Pd(II)  $[PdCl_2(cod)]$ , produjo los aductos  $[PdCl_2(1,2-(PR_2)_2-1,2-C_2B_{10}H_{10})]$  ( $R = Ph, ^iPr$ )<sup>34</sup>, en los que se mantuvieron las estructuras *closo* de los ligandos. Pero, al someter al complejo  $[PdCl_2(1,2-(P^iPr)_2-1,2-C_2B_{10}H_{10})]$  a reflujo en un disolvente ligeramente nucleófilo como es el acetonitrilo, se produjo la degradación de *closo* a *nido*, generando el complejo  $[Pd(\mu-Cl)_2\{7,8-(P^iPr)_2-7,8-C_2B_9H_{10}\}_2]$ .

Este comportamiento se ha observado fundamentalmente para 1,2-difosfinocarboranos, aunque la bibliografía recoge ejemplos de la degradación parcial del clúster *closo* para 1,2-ditiocarboranos, [1,2-μ-(SRS)-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>], por complejación a Cu(I) y Ag(I) en etanol<sup>35</sup>.

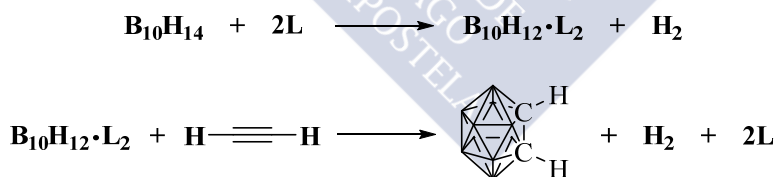
La bibliografía recoge también dos ejemplos de degradación de *closo* a *nido* promovida por la coordinación de ligandos carborano heterobidentados quelato (P, S). Los dos ejemplos se refieren al ligando [1-SR-2-PPh<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] con distintos grupos alquilo R. En un caso la degradación de *closo* a *nido* se promueve por coordinación a precursores de Au(I) y Cu(I)<sup>36</sup>, mientras que en otro caso se promueve por coordinación a precursores de rodio<sup>37</sup>.

Es muy interesante destacar que este comportamiento sólo se ha observado para carboranos disustituídos pero nunca para carboranos con un único grupo coordinante sobre un carbono de la caja. Así, por ejemplo, tal como se ha visto, los compuestos del tipo 1-SR-2-PPh<sub>2</sub>-carborano se degradan por complejación en disolventes dadores, mientras que 1-Me-2-PPh<sub>2</sub>-carborano no lo hace.

### 1.3 Síntesis y reactividad de *o*-carboranos.

#### 1.3.1 Síntesis de *orto-closo*-carborano.

El *orto*-carborano (1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) fue obtenido por primera vez por reacción de acetileno con complejos preparados con decaborano(14) y bases de Lewis como acetonitrilo, alquilaminas y sulfuros de alquilo<sup>38</sup> (esquema 1.6).



**Esquema 1.6.** Obtención de *orto-closo*-carborano a partir de decaborano(14). Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

En la práctica, el complejo B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>·L<sub>2</sub> no se aísla y la reacción se lleva a cabo en un único paso por tratamiento de decaborano con acetileno en presencia de una base de Lewis. Tal como se indicó anteriormente, los derivados *meta* y *para* se preparan por calentamiento del derivado *orto*.

Hoy en día, los carboranos sin sustituir están disponibles comercialmente con un incremento en el precio en el orden *orto*<*meta*<*para*.

### 1.3.2 Síntesis de *o*-carboranos sustituidos.

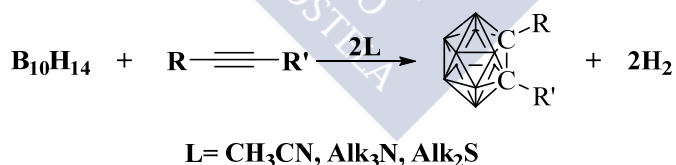
Una de las características más importantes de los carboranos es su habilidad para experimentar reacciones de sustitución tanto sobre sus átomos de carbono como de boro sin degradar la caja del carborano, es decir, sin perder la estructura icosaédrica del carborano. A continuación se resumirán los métodos habituales para funcionalización sobre los carbonos o los boros. Como se verá, la sustitución de los boros es en general más complicada, ya que no todas las posiciones son igualmente accesibles.

#### 1.3.2.1 Síntesis de *o*-carboranos C-sustituidos.

La obtención de *o*-carboranos sustituidos sobre sus átomos de carbono se puede realizar de dos formas diferentes: por formación de la caja del carborano a partir de decaborano y alquinos funcionalizados o por funcionalización del carborano ya formado.

##### 1.3.2.1.1 A partir de decaborano y alquinos funcionalizados.

La formación de la caja con los sustituyentes sobre los carbonos se basa en el método original de obtención de *o*-carborano (esquema 1.6). El proceso implica la reacción del alquino sustituido con decaborano(14) en presencia de una base de Lewis (esquema 1.7):

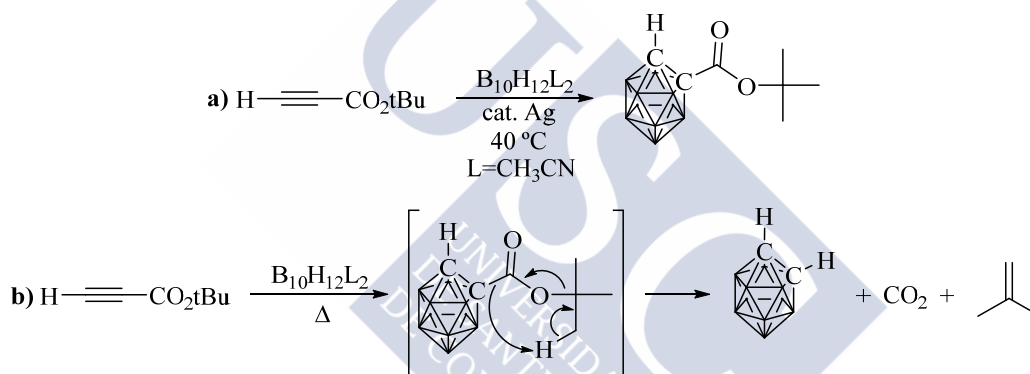


**Esquema 1.7.** Síntesis de *orto-closo*-carboranos sustituidos a partir de decaborano(14). Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Este método es bastante efectivo cuando uno de los grupos R es un átomo de hidrógeno pero si los dos grupos R son voluminosos el rendimiento de la reacción es bajo. El método presenta bastantes limitaciones, debido a la necesidad de emplear elevadas temperaturas, la dificultad de obtener algunos de esos alquinos sustituidos y la inestabilidad de algunos grupos funcionales bajo las condiciones que requiere el proceso. Además, el producto de partida, decaborano(14), es un compuesto muy tóxico.

Este método ha sido objeto de diferentes investigaciones, lo que ha dado lugar a variantes del método original. El empleo de líquidos iónicos<sup>39</sup> (cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio, por ejemplo) supuso un gran avance para la reacción directa de decaborano con alquinos ya que, además de una mejora de los rendimientos, se consiguió un acortamiento de los tiempos de reacción, aunque seguía siendo necesario el empleo de elevadas temperaturas (120 °C).

Recientemente, Valliant y colaboradores<sup>40</sup> emplearon un catalizador de plata para llevar a cabo la reacción del aducto decaborano-acetonitrilo,  $[B_{10}H_{12}-(CH_3CN)_2]$ , con alquinos sustituidos en condiciones más suaves (40 °C), mejorando además el rendimiento. El descubrimiento de unas condiciones tan suaves les permitió la síntesis de compuestos más inestables, como el carborano monosustituido con un grupo éster terbutilo, que se descompone en las condiciones habituales (esquema 1.8 b), pero que puede ser obtenido en presencia del catalizador de plata (esquema 1.8 a).



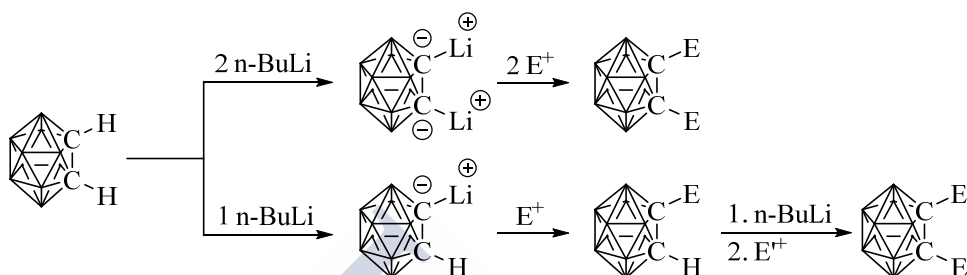
**Esquema 1.8.** a) Síntesis de *o*-carborano sustituido con un grupo éster terbutilo empleando un catalizador de plata; b) Descomposición del producto bajo las condiciones habituales de síntesis. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Por su parte, Nakamura y colaboradores<sup>41</sup> llevaron a cabo la síntesis de diaril-*o*-carboranos con rendimientos buenos, realizando la reacción en un tubo sellado bajo radiación de microondas en sólo 15 minutos. Estas condiciones mejoran además los rendimientos con respecto a las condiciones habituales (reflujo en tolueno con acetonitrilo como base de Lewis).

### 1.3.2.1.2 Funcionalización de *orto*-carborano.

La obtención de C-carboranilos puede hacerse también por funcionalización de *o*-carborano, lo que resulta más práctico.

El carácter electrón-atrayente del grupo C-carboranilo hace que los vértices CH sean moderadamente ácidos ( $pK_a = 22,0$ ), de forma que pueden ser desprotonados con una base fuerte<sup>42</sup> y posteriormente funcionalizados por reacción con electrófilos<sup>18</sup>. Controlando la estequiometría, por este método se pueden obtener derivados disustituídos (esquema 1.9, arriba) o bien derivados monosustituídos, que a su vez pueden ser sometidos a un proceso similar para obtener derivados heterodisustituídos (esquema 1.9, abajo):



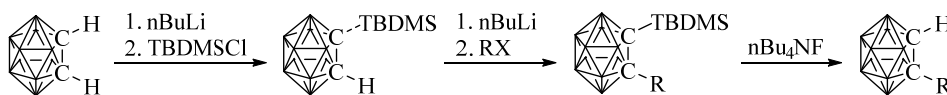
**Esquema 1.9.** Obtención de *o*-carboranos C,C-disustituídos y C-monosustituídos. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

La obtención de derivados monosustituídos requiere una especial atención ya que el derivado monolitiado tiende a dismutar en la especie dilitiada y *o*-carborano libre<sup>1</sup> (esquema 1.10).



**Esquema 1.10.** Dismutación de C-Li-*o*-carborano en C,C-Li<sub>2</sub>-*o*-carborano y *o*-carborano. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Existen distintas estrategias para evitar la obtención del indeseado derivado dilitiado. El primer método propuesto se basa en proteger uno de los grupos CH con un grupo voluminoso como *tert*-butildimetilsililo<sup>43</sup>, TBDMS, ya que su gran impedimento estérico impide que se obtenga el derivado disustituído.

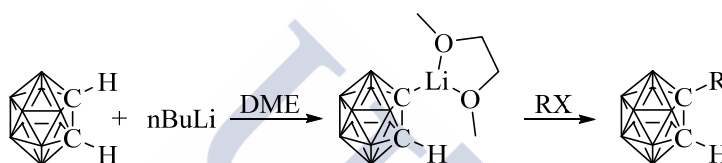


**Esquema 1.11.** Obtención de *o*-carboranos C-monosustituídos mediante protección con un grupo voluminoso sobre uno de los carbonos. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Una vez obtenido 1-TBDMS-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, se puede funcionalizar el otro grupo CH mediante un procedimiento similar (desprotonación y reacción con un electrófilo). Una vez obtenido el derivado disustituído, el grupo sililo se puede desproteger con

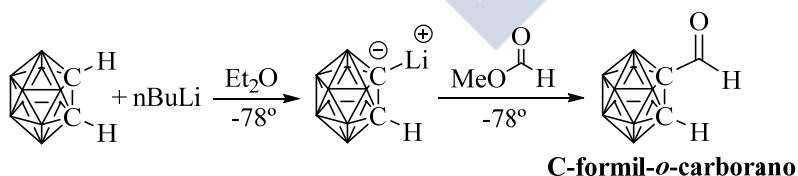
fluoruro de tetrabutilamonio, lo que da lugar al carborano mono-sustituido deseado, tal como se indica en el esquema 1.11.

Con la misma idea de bloquear la dilitiación por impedimento estérico se puede llevar a cabo la reacción utilizando dimetoxietano, DME, como disolvente. El propio DME actúa como ligando, coordinando al átomo de litio y favoreciendo, por impedimento estérico, la monolitiación. Este método fue desarrollado por Viñas y colaboradores<sup>44</sup> que, ante la imposibilidad de obtener 1-SH-2-TBDMS-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> a partir de 1-TBDMS-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, como intermedio en la síntesis de 1-SH-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, acabaron preparando el tiol deseado con un elevado rendimiento por reacción entre carboranil-litio obtenido en DME y azufre elemental, siguiendo el método que se muestra en el esquema 1.12.



**Esquema 1.12.** Obtención de *o*-carboranos C-monosustituidos empleando DME como disolvente. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

La monolitiación también puede ser controlada empleando condiciones de baja temperatura (-78 °C) y/o alta dilución. El problema de controlar la monolitiación únicamente con baja temperatura reside en que la reacción con el electrófilo, en el segundo paso, debe ocurrir también a esa temperatura. Un ejemplo lo proporcionaron Kahl y colaboradores<sup>45</sup>, que sintetizaron varios aldehídos derivados de *o*-carborano, llevando a cabo la litiación en éter etílico a -78 °C. La reacción entre carboranil-litio y formiato de metilo para dar lugar a C-formil-*o*-carborano, transcurre a esa misma temperatura (-78 °C), como se indica en el esquema 1.13.



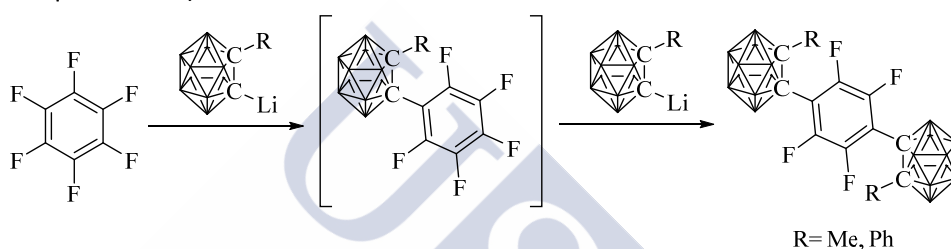
**Esquema 1.13.** Obtención de *o*-carboranos C-monosustituidos empleando baja temperatura. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Si la reacción con el electrófilo no ocurre a temperatura baja, la monolitiación se favorece empleando alta dilución. Los mismos autores se encontraron este problema en la síntesis de 2-(*o*-Carboranil)etanal, 1-CH<sub>2</sub>CHO-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, ya que la reacción entre carboranil-litio y metil bromoacetaldehído dimetil acetal debe transcurrir a temperatura ambiente durante 48 h. En este caso, para evitar la dismutación



emplearon alta dilución (hasta 10 veces más diluido que en el caso anterior), obteniendo el aldehído deseado, protegido como acetal.

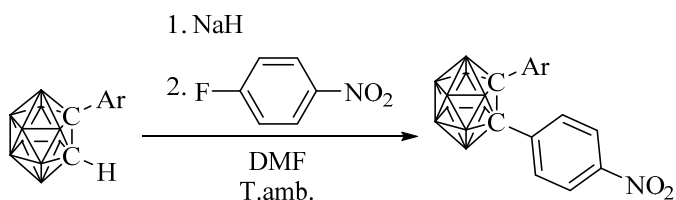
La obtención de **aril-carboranos** usando este método resulta problemática, ya que la reacción directa entre carboranil-litio y electrófilos aromáticos sólo ocurre para sustratos activados, lo que restringe este método a unos pocos casos particulares. Un ejemplo es la reacción directa de carboranil-litio con hexafluorobenceno,  $C_6F_6$ , que parece transcurrir mediante un mecanismo de sustitución nucleófila aromática,  $S_NAr$ . Así, la reacción entre 1-R-2-Li-1,2- $C_2B_{10}H_{11}$  (R= Me, Ph) y hexafluorobenceno da lugar a bis(carboranos) puenteados por una unidad de tetrafluorobenceno, en la que las posiciones 1 y 4 del anillo perfluorado han sido sustituidas por unidades *o*-carborano<sup>46</sup> (ver esquema 1.14).



**Esquema 1.14.** Obtención de C-aril-*o*-carborano por reacción de carboranil-litio con hexafluorobenceno. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Los productos que se indican son los únicos productos de la reacción incluso usando exceso de hexafluorobenceno. Parece que la sustitución de uno de los átomos de flúor por el grupo carborano produce una fuerte activación del átomo de flúor en posición *para*, lo que hace que el intermedio monosustituido reaccione con mayor rapidez que el hexafluorobenceno de partida, generando así los bis(carboranos) indicados.

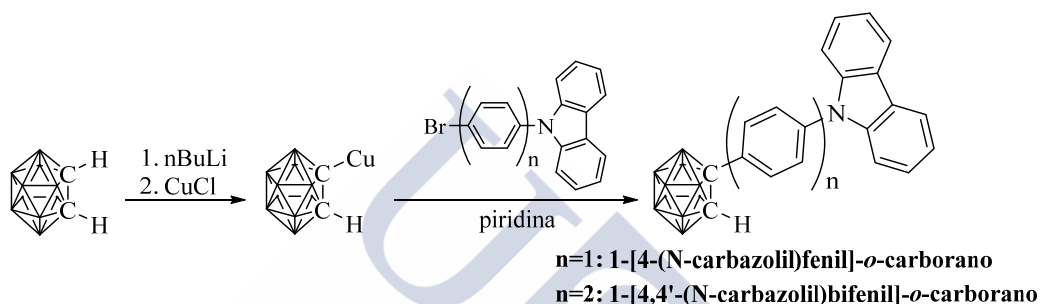
Ohta y colaboradores<sup>47</sup>, por su parte, realizaron la reacción de sustitución nucleófila aromática entre 1-Ar-*o*-carborano (Ar= fenilo, naftilo y varios fenilos sustituidos) y 4-fluoronitrobenzo, en presencia de hidruro de sodio en DMF, lo que les permitió obtener los derivados disustituidos que se indican en el esquema 1.15.



**Esquema 1.15.** Obtención de C-aril-*o*-carboranos por reacción de carboranil-sodio con 4-fluoronitrobenzo. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Como puede observarse, los procesos de sustitución nucleófila aromática,  $S_NAr$ , están restringidos a unos casos particulares. En general, las reacciones de obtención de aril-carboranos necesitan ser catalizadas.

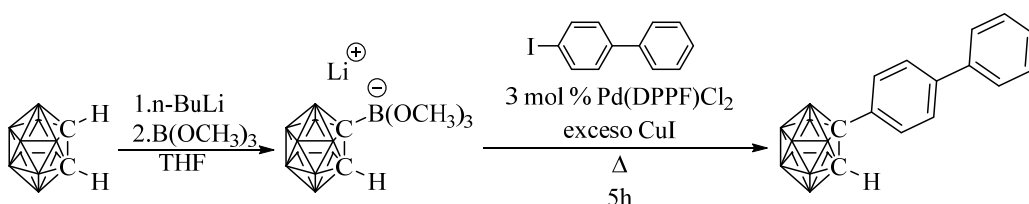
El método más utilizado para la funcionalización de *o*-carborano con grupos arilo es la reacción de acoplamiento tipo Ullmann, que implica a cuprato-carboranos, 1-Cu-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, y haluros de arilo (tanto ioduros como bromuros), en presencia de piridina<sup>48</sup>. Un ejemplo del uso de este método lo proporcionaron recientemente Kang y colaboradores<sup>49</sup>, que lo utilizaron para sintetizar carboranos funcionalizados con unidades fenil carbazol y bifenil carbazol, tal como se ilustra en el esquema 1.16:



**Esquema 1.16.** Obtención de C-aril-*o*-carboranos mediante la reacción de acoplamiento cruzado de tipo Ullmann. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Este proceso conduce únicamente a carboranos mono-sustituídos.

Los métodos de acoplamiento cruzado, tan extendidos para funcionalizar arilos orgánicos, están muy poco desarrollados en el campo de los *o*-carboranos. El primer ejemplo de empleo de la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki para la funcionalización de *o*-carborano sobre sus átomos de carbono con grupos arilo fue presentado muy recientemente (2014) por Svidlov y colaboradores<sup>50</sup>. Estos autores llevaron a cabo la síntesis de *o*-carborano-clatroquelato y 4-(1-*o*-carboranil)bifenilo haciendo reaccionar (1-*o*-carboranil)trimetoxiborato de litio con los ioduros de arilo correspondientes, usando como catalizador dicloruro de difenilfosfinoferroceno paladio, [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>]. El (1-*o*-carboranil)trimetoxiborato de litio se obtiene *in situ* mediante la reacción de *o*-carboranil-litio y trimetoxiborato, tal como se indica en la primera etapa del esquema 1.17. Las condiciones de la reacción de acoplamiento del segundo paso dependen del sustrato. Así, aunque la reacción con el clatroquelato transcurre a temperatura ambiente, la reacción con el iodobifenilo precisa ser calentada a reflujo (5 h) y la adición, además, de exceso de ioduro de cobre (CuI) como cocatalizador (ver esquema 1.17).



**Esquema 1.17.** Obtención de C-*aril-o*-carboranos mediante la reacción de acoplamiento cruzado de tipo Suzuki. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

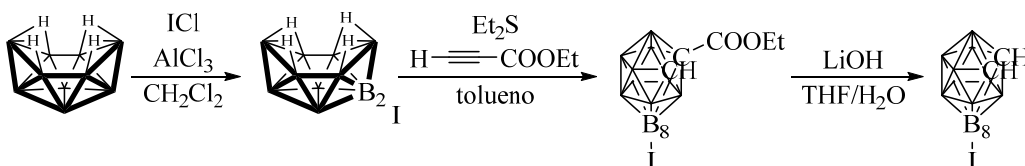
### 1.3.2.2 Síntesis de *o*-carboranos B-sustituídos.

La obtención de *o*-carboranos sustituidos sobre sus átomos de boro es un proceso más complicado que la sustitución sobre los carbonos. El problema fundamental es que no todas las posiciones son igualmente accesibles. Al igual que en el caso de la sustitución sobre los carbonos, la obtención de derivados sustituidos sobre los boros se puede realizar tanto por formación de la caja del carborano como por funcionalización del carborano ya formado.

#### 1.3.2.2.1 A partir de decaborano funcionalizado.

Tal como se explicó anteriormente, la reacción de decaborano(14) con acetileno en presencia de bases de Lewis fue el método original para la obtención de *orto*-carborano. Esta misma estrategia sintética puede ser utilizada con decaborano sustituido sobre alguna de sus posiciones, lo que da lugar a *o*-carborano sustituido sobre un boro.

La iodación de decaborano con yodo elemental da lugar a dos isómeros (1-iododecaborano y 2-iododecaborano) que pueden ser separados por recristalización. De esta forma, partiendo de 2-iododecaborano se puede sintetizar 8-iodocarborano, siguiendo el método descrito recientemente por Hawthorne y colaboradores<sup>51</sup>, mostrado en el esquema 1.18. La reacción de 2-iododecaborano con sulfuro de dietilo ( $\text{Et}_2\text{S}$ ) en tolueno da lugar al correspondiente aducto, que por reacción con propiolato de etilo produce el carborano 1-COOEt-8-I-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ . La saponificación de este producto con hidróxido de litio (LiOH) seguida de una descarboxilación espontánea da lugar a 8-I-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ .



**Esquema 1.18.** Obtención de 8-I-*o*-carborano a partir de decaborano. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Como puede observarse, la funcionalización de decaborano para la producción de B-carboranilos es un proceso bastante marginal. La funcionalización de *orto*-carborano ya formado es un método mucho más extendido.

### **1.3.2.2.2 Funcionalización de *orto*-carborano.**

La funcionalización de *orto*-carborano sobre los distintos átomos de boro es un proceso muy diferente a la sustitución sobre los carbonos. Esto es debido a la baja electronegatividad de los átomos de boro, que hace que el enlace B-H sea muy poco polar y que, por tanto, se muestre inerte al ataque de organolíticos y magnesianos. En este caso, la funcionalización sobre los boros se basa en la diferente reactividad que presentan como resultado de la distribución irregular de carga en el clúster. Como se recordará, la densidad electrónica sobre los boros crece al alejarse de los carbonos, lo que hace que esas posiciones sean progresivamente más sensibles a procesos de sustitución electrófila. De esta forma, podrían dividirse las posiciones de los boros del clúster en dos partes, en función de su tendencia a sufrir reacciones de sustitución electrófila: (i) boros en posición 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 y (ii) boros B3 y B6.

#### **1.3.2.2.2.1 Boros en posición 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11 y 12.**

La distribución irregular de carga hace que la tendencia a sufrir sustituciones electrófilas sobre las distintas posiciones de los boros lleve el orden  $9(12) > 8(10) > 4(5, 7, 9)$ . Los átomos de boro B3 y B6, conectados a los dos átomos de carbono, son los boros más pobres en densidad electrónica y no pueden ser funcionalizados mediante sustituciones electrófilas.

Debido al orden de reactividad, las reacciones de sustitución electrófila producen en primer lugar la sustitución sobre las posiciones B9 y B12, más alejadas de los carbonos. Las posiciones intermedias se sustituyen con mayor dificultad, una vez sustituidas las posiciones extremas (9, 12)<sup>52</sup>.

La conversión de un enlace B-H por un enlace B-X sobre la caja del carborano está limitada, fundamentalmente, a alquilos, azufre, halógenos, mercurio, talio y metales de transición. Algunos de estos enlaces B-X pueden ser usados a su vez para obtener otros derivados, como se verá.

##### **1.3.2.2.2.1.1 Alquilación electrófila.**

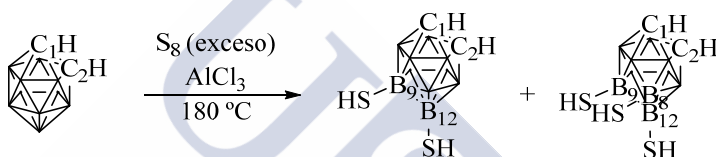
La obtención de B-alquil-o-carboranos puede ser llevada a cabo empleando reacciones de alquilación del tipo Friedel-Crafts. Por ejemplo, Hawthorne y colaboradores obtuvieron 4,5,7,8,9,10,11,12-octametil-1,2-dicarba-*closo*-carborano

por reacción de 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano con MeI en presencia de  $\text{AlCl}_3$ <sup>53</sup>. El producto presenta todos sus boros metilados excepto los B3 y B6, que no pueden ser alquilados bajo condiciones electrófilas.

Se pueden conseguir otras alquilaciones electrófilas, aunque los grados de alquilación y los rendimientos dependen del caso concreto.

### 1.3.2.2.1.2 Reacción con azufre.

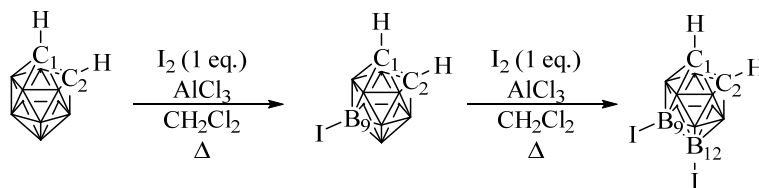
Se pueden obtener derivados B-tiol por reacción directa de carboranos con azufre en presencia de un ácido de Lewis como catalizador. Así, la reacción de *o*-carborano con exceso de azufre en polvo en presencia de  $\text{AlCl}_3$  produce 9,12-(SH)<sub>2</sub>-*o*-carborano o 8,9,12-(SH)<sub>3</sub>-*o*-carborano<sup>54</sup> (esquema 1.19), un proceso que es análogo a la conversión de Friedel-Crafts de benceno en tiofenol.



**Esquema 1.19.** Obtención de B-tiol-*o*-carboranos. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

### 1.3.2.2.1.3 Reacciones de halogenación.

Los haluros son los sustituyentes comunes con los que más fácilmente se pueden funcionalizar los boros. Las reacciones de sustitución electrófila resultan ser un método efectivo para la síntesis de carboranos B-halogenados. Así, las reacciones de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  y  $\text{I}_2$  con *o*-carborano en presencia de ácidos de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ) o de ácidos fuertes protónicos produce la halogenación de los boros, si bien las reacciones con yodo necesitan temperaturas más altas. El orden de sustitución es el mismo que el visto en general, con la salvedad de que sólo se halogenan los boros relativamente negativos (9, 12, 8 y 10). La síntesis de 9-*I-o*-carborano<sup>55</sup> o de 9,12-*I<sub>2</sub>-o*-carborano<sup>56</sup> se realiza con facilidad en presencia de  $\text{AlCl}_3$  (cantidades catalíticas) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , controlando la cantidad de yodo (esquema 1.20).



**Esquema 1.20.** Obtención de B-*I-o*-carboranos. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Estas halogenaciones se pueden realizar usando otros reactivos de iodo y en condiciones más drásticas, lo que conduce a productos con mayor sustitución. Así, por ejemplo, la reacción de *o*-carborano con cloruro de iodo (ICl) en ácido triflico da lugar al derivado con ocho grupos B-I (todas las posiciones menos B3 y B6)<sup>57</sup>.

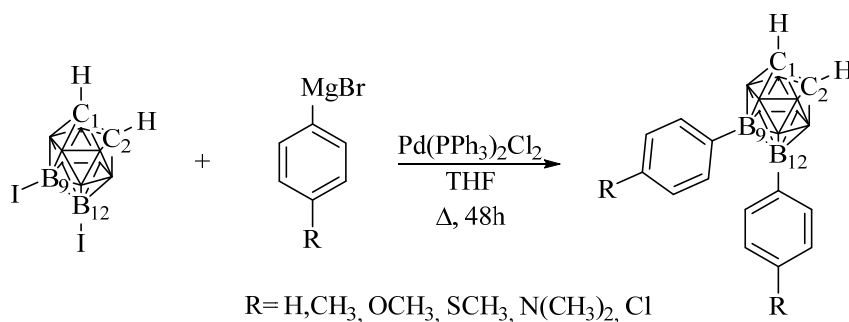
Estas iodaciones se pueden realizar además de forma térmica. Así, la obtención de 8,9,10,12-*I*<sub>4</sub>-*o*-carborano se consigue con un alto rendimiento simplemente calentando *o*-carborano con cuatro equivalentes de iodo a 270 °C durante 24 h en un tubo sellado, sin la necesidad de utilizar un disolvente<sup>58</sup>.

Como curiosidad, hay que señalar que el flúor, F<sub>2</sub>, a diferencia de los demás halógenos, ataca al carborano con poca selectividad. Así, la reacción de *o*-carborano con exceso de F<sub>2</sub> en HF líquido da lugar al producto con los diez boros sustituidos, pero sin sustitución sobre los carbonos<sup>59</sup>.

Los productos con enlace boro-halógeno no son reactivos frente al ataque electrófilo o nucleófilo. Incluso el iodo es difícil de eliminar frente a reactivos orgánicos habituales. Sin embargo, los compuestos iodados resultan ser unos excelentes precursores para la obtención de B-alquil-, aril-, vinil<sup>60</sup>, etinil<sup>61</sup>-*o*-carboranos mediante **reacciones de acoplamiento cruzado** promovidas por metales. En particular, se han aplicado con éxito al campo de los carboranos la reacción de Kumada y la reacción de Negishi.

#### 1.3.2.2.1.4 Reacción de acoplamiento cruzado de Kumada.

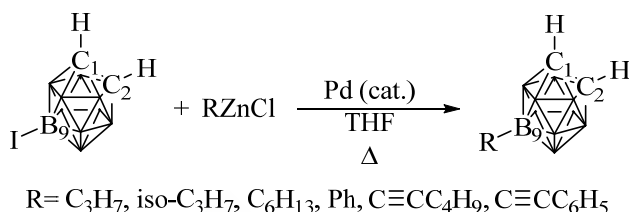
La reacción de acoplamiento cruzado de Kumada entre B-I-*o*-carboranos y magnesianos en presencia un catalizador de paladio<sup>56,62</sup> es el método más empleado para la obtención de B-alquil o B-aril-*o*-carboranos. Así, por ejemplo, Hawthorne y colaboradores sintetizaron varios 9,12-diaril-*o*-carboranos por reacción de 9,12-*I*<sub>2</sub>-*o*-carborano con diferentes aril-magnesianos en presencia de [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] como catalizador<sup>63</sup>, tal como se indica en el esquema 1.21:



**Esquema 1.21.** Obtención de B-aril-*o*-carboranos mediante la reacción de acoplamiento cruzado de tipo Kumada. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

### 1.3.2.2.1.5 Reacción de acoplamiento cruzado de tipo Negishi.

Como alternativa al empleo de magnesianos (incompatibles con algunos grupos funcionales), se puede utilizar la reacción de acoplamiento cruzado de Negishi. Este método fue aplicado por Zakharkin y colaboradores a la síntesis de 9-aril-, alquil- y etinil-*o*-carboranos (esquema 1.22), por acoplamiento de alquil-, aril- o etinilzinc con 9-*I*-*o*-carborano, catalizado por paladio<sup>64</sup>.



**Esquema 1.22.** Obtención de B-aril-*o*-carboranos mediante la reacción de acoplamiento cruzado de tipo Negishi. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Sin embargo y, a pesar de lo prometedor de estos estudios, la reacción de acoplamiento cruzado de Negishi para la obtención de carboranos B-sustituidos no ha tenido tanta relevancia como la reacción de Kumada.

### 1.3.2.2.1.6 Reacción de mercuriación y taliación.

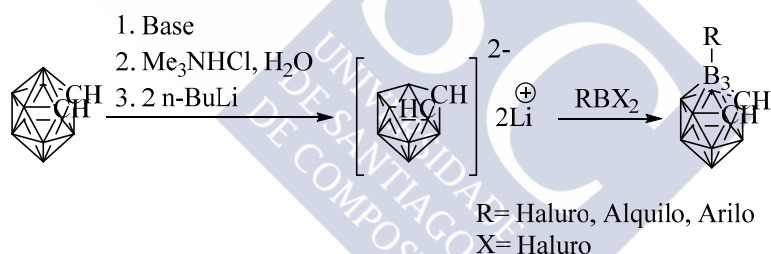
Además de los procesos de alquilación, sulfuración y halogenación electrófilas, la bibliografía también recoge ejemplos de procesos de mercuriación electrófila. En 1976 se descubrió que tanto *orto* como *meta*-carborano podían sufrir mercuriación electrófila directa<sup>65</sup> por acción de agentes mercuriantes fuertes como trifluoroacetato de mercurio, dando lugar a enlaces  $\sigma$  Hg-B en posición 9 (la posición más alejada de los átomos de carbono). Este proceso se extendió a talio, realizándose la taliación electrófila directa de *orto*-carborano en la posición B9, aunque con rendimientos bajos<sup>66</sup>. El rendimiento mejora si se obtiene el derivado de talio a partir del derivado de mercurio, por transmetalación<sup>67</sup>. De hecho, los derivados (B9) de mercurio y talio experimentan reacciones típicas de compuestos organometálicos y pueden usarse para obtener otros derivados sobre el boro 9<sup>68</sup>.

A pesar de que la química de estos derivados B9 de mercurio y talio ha sido bastante estudiada, no se han caracterizado estructuralmente muchos de estos compuestos. La única estructura cristalina de uno de estos derivados de *orto*-carborano con enlaces Hg-B fue publicada en el 2000<sup>69</sup>, aunque se han descrito más estructuras con enlace Hg-B de derivados *nido-orto*-carborano, metala-carborano y *meta*-carborano.

### 1.3.2.2.2 Boros en posición 3 y 6.

#### 1.3.2.2.2.1 Reacción de “reconstrucción”.

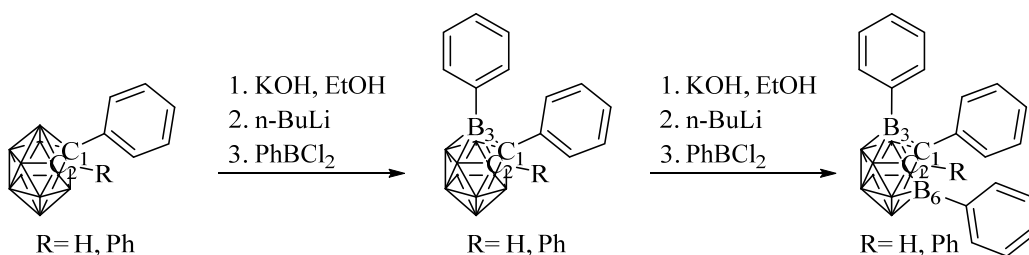
Tal como se ha indicado anteriormente, los boros unidos directamente a los dos carbonos de la caja (B3 y B6) no pueden ser sustituidos mediante procesos de sustitución electrófila. El método de obtención de *o*-carboranos B3-sustituídos se basa en la reconstrucción del clúster *o*-carborano a partir del anión carballuro, *nido*-7,8- $C_2B_9H_{12}^-$ . La secuencia de reacciones necesarias para la funcionalización de esta posición B3 se recoge en el esquema 1.23. El derivado abierto *nido* debe ser previamente obtenido mediante la descomposición de *closo*-1,2- $C_2B_{10}H_{12}$  en medio básico fuerte, como se vio anteriormente. Se recordará que este proceso abstrae selectivamente uno de los boros conectados a los dos carbonos (B3, B6). La desprotonación de *nido*-7,8- $C_2B_9H_{12}^-$  da lugar al dianión dicarballuro, el cual reacciona con trihaluros de boro ( $BX_3$ )<sup>70</sup> y con alquil<sup>71</sup> o aril<sup>72</sup> dihaloboranos ( $R-BX_2$ ) para obtener 3-halo, 3-alquil o 3-aril-*o*-carboranos. Tanto la descomposición selectiva del clúster<sup>10</sup> (también conocida como “decapitación” o “deboronación”), como su reconstrucción<sup>72</sup> (también llamada “recapitación” o “reboronación”), fueron observadas por primera vez por Hawthorne y colaboradores.



**Esquema 1.23.** Obtención de 3-R-*o*-carboranos mediante la reconstrucción del clúster. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

La obtención de carboranos 3,6-disustituídos puede realizarse sometiendo a carboranos 3-sustituídos al proceso de “descomposición-reconstrucción” descrito anteriormente, si bien es necesaria cierta cautela, pues depende del sustituyente sobre el átomo de boro 3 que sea éste o el 6 el abstraído durante dicho proceso. Así, la descomposición de *closo*-carboranos 3-sustituídos no necesariamente sucede de forma regioselectiva sobre la posición 6 del clúster, pudiendo obtenerse [3-R-7,8-*nido*- $C_2B_9H_{11}$ ]<sup>-</sup>, [7,8-*nido*- $C_2B_9H_{11}$ ]<sup>-</sup> o ambos a partir de 3-R-1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{11}$ <sup>73</sup>. Un ejemplo exitoso lo proporcionan Kang y colaboradores<sup>74</sup>, esquema 1.24, que obtuvieron 1,3,6-trifenil-*o*-carborano ( $R=H$  esquema 1.24) y 1,2,3,6-tetrafenil-*o*-carborano ( $R=Ph$  esquema 1.24) tras someter a 1-fenil-*o*-carborano y 1,2-difenil-*o*-carborano a dos ciclos de “descomposición-reconstrucción”.

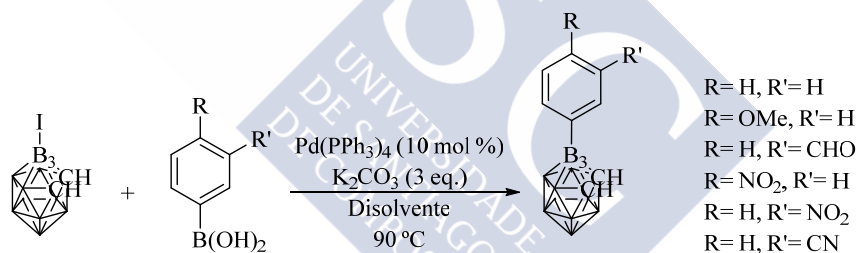




**Esquema 1.24.** Obtención de 3,6- $\text{R}_2$ -*o*-carboranos mediante la reconstrucción del clúster. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

El derivado más obtenido por este método es 3-*o*-carborano<sup>75</sup>, debido a que este producto se puede utilizar en reacciones de acoplamiento cruzado de Kumada, al igual que ocurría con otros derivados iodados. De hecho, éste es el método más empleado para la síntesis de 3-alkil- o 3-aryl-*o*-carboranos. Tal como se vio anteriormente, los productos se obtienen por reacción de 3-*o*-carborano con alkil- o aril-magnesianos en presencia de un catalizador de paladio.

Endo y colaboradores emplearon como alternativa para la obtención de 3-aryl-*o*-carboranos la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki, que implica la reacción de 3-*o*-carborano con distintos ácidos aril-borónicos<sup>76</sup> (ver esquema 1.25).



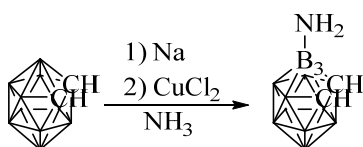
**Esquema 1.25.** Obtención de 3-aryl-*o*-carboranos mediante la reacción de acoplamiento cruzado de tipo Suzuki. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Aunque los rendimientos alcanzados fueron de regulares a buenos (20-86 %), consiguieron sustituciones sobre la posición 3 con arilos funcionalizados con grupos no compatibles con magnesianos, como grupos formilo, cianuro o nitro. Esto hace pensar que la aplicación de la reacción de Suzuki para la obtención de carboranos 3-sustituídos podría ser una buena alternativa a la reacción de Kumada, si bien desde 2010 no han aparecido más publicaciones en las que se haga uso de esta técnica.

#### 1.3.2.2.2.2 3-amino-*o*-carborano.

Una reacción que produce la sustitución regioselectiva de la posición 3 sin la necesidad de someter al clúster carborano al ciclo de degradación/reconstrucción es la reducción de *o*-carborano con metales alcalinos (Na, Li, K) en amoníaco líquido y

posterior oxidación con  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{CuCl}_2$  o  $\text{CuBr}_2$ )<sup>77</sup>. En esta reacción sólo un grupo amino se combina con el núcleo carborano para dar lugar a un único isómero, 3-amino-*o*-carborano, tal como se indica en el esquema 1.26.



**Esquema 1.26.** Obtención de 3-amino-*o*-carborano. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

### 1.3.2.2.2.3 Activación B-H.

Otro de los procesos que produce la funcionalización del boro B3 es el de la activación B-H (o adición oxidante a grupos B-H, según el caso). Este proceso conduce a la formación de enlaces  $\sigma$  entre un boro y un metal de transición, es decir, de  $\sigma$ -metalo-boranos. A principio de los años setenta, Hawthorne observó por primera vez que estos compuestos podían obtenerse mediante procesos de adición oxidante a enlaces boro-hidrógeno<sup>78</sup>. Así, por reacción entre  $[\text{Ir}(\text{COD})_2(\text{Cl})]_2$  con 1-( $\text{Me}_2\text{P}$ )-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ , se aisló un compuesto en el que uno de los ligandos carborano había experimentado una reacción de adición oxidante intramolecular, y se coordinaba al metal como bidentado quelato (P, B). Utilizando experimentos de intercambio isotópico con deuterio y a través de datos de espectroscopia IR y RMN el producto final se asignó como metalado sobre un boro, y no sobre uno de los carbonos del carborano. La existencia de un átomo dador adyacente a la caja del carborano es importante para la activación del proceso de adición al grupo BH, que ocurre como un proceso intramolecular. Este mismo proceso de activación intramolecular se conocía para enlaces C-H arilo, cuya metalación se promueve con grupos dadores de nitrógeno y fósforo en posición *orto*<sup>79</sup>.

Estos procesos se probaron con carboranos no funcionalizados (*orto*, *meta* y *para*), demostrando que en esos casos también ocurrían los procesos intermoleculares de metalación sobre un grupo B-H (y no sobre los C-H), aunque con mayor dificultad<sup>80</sup>. Así, la reacción de *o*-carborano libre con  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$  produce el compuesto  $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{B})(\text{PPh}_3)_2]$ . Para su caracterización se utilizó la técnica de RMN de  $^{11}\text{B}$ , que resultó definitiva para la asignación de la metalación sobre un boro frente a la metalación sobre un carbono del carborano. Éste fue el primer complejo metálico caracterizado con enlace  $\sigma$  M-B, obtenido por un proceso intermolecular de adición oxidante<sup>80a</sup>. Las reacciones intermoleculares con *meta* y *para*-carborano ocurren con más dificultad, necesitando un gran exceso de carborano<sup>80b</sup>. La adición oxidante

intermolecular a grupos B-H también se usó para explicar el proceso de deuteración de carboranos con catalizadores de rutenio, si bien en esos casos no se aislaron los productos intermedios con enlace M-B<sup>81</sup>.

Otro de los problemas de la caracterización de los productos metálicos finales es la asignación del átomo de boro que se metala, lo cual no es fácil a partir del espectro de RMN de <sup>11</sup>B, fundamentalmente debido a que el desplazamiento y ensanchamiento de las señales en los boros en los productos metalados sólo permite diferenciar la señal del boro metalado, ya que aparece sola<sup>80b</sup>. Sin embargo, experimentos de intercambio isotópico de *orto*-carborano con deuterio (el cual ocurre a través de un mecanismo de adición oxidante) indican que las velocidades de intercambio descienden en el orden B(3,6) > B(4,5,7,11) > B(8,10) > B(9,12)<sup>81</sup>. Éste es el mismo orden de aumento de densidad de carga electrónica sobre las posiciones de los boros en *orto*-carborano. A la vista de estos resultados, se sugirió que en los carboranos, los grupos B-H son mucho más reactivos con metales en estados de oxidación bajos que los grupos C-H, siendo la reactividad mayor para los grupos B-H cercanos a los carbonos<sup>82</sup>.

La primera prueba estructural de este proceso la proporcionó, en 1980, el estudio por difracción de rayos X del complejo [Pt(Cl)(1-(Ph<sub>2</sub>P)-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>-κ<sup>2</sup>P,B)(1-(Ph<sub>2</sub>P)-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>-κ<sup>1</sup>P)], donde uno de los ligandos fosfino-carborano presenta un boro metalado<sup>83</sup>. Este complejo se obtuvo durante el proceso de recristalización del aducto de cloruro de platino (II) con la difosfina asimétrica 1-(Ph<sub>2</sub>P)-2-(F<sub>2</sub>P)-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, probablemente por un proceso de adición oxidante intramolecular, al igual que los casos descritos anteriormente por Hawthorne para complejos de iridio.

Desde entonces, la bibliografía recoge otros complejos cristalizados relacionados, con presencia de enlace sigma B-M. En todos los casos los procesos de inserción por adición oxidante de un metal en un enlace B-H ocurren de forma intramolecular. De esta forma, la inserción se favorece cuando existen átomos dadores en una rama lateral que coordinen primero al átomo metálico y favorezcan la adición oxidante intramolecular. Además en todos los casos se observa que estando disponibles grupos C-H y B-H, la adición oxidante ocurre sobre el grupo B-H, y preferentemente sobre uno de los átomos de boro unido a los dos carbonos del carborano.

A partir del año 2000, la mayoría de los complejos recogidos en la bibliografía caracterizados estructuralmente que contienen enlaces M-B obtenidos mediante procesos de adición oxidante intramolecular, son resultado de investigaciones sobre complejos bidentados quelato [ML(1,2-E,E-carborano)], E= S, Se, funcionalizados sobre

los dos carbonos del carborano, que adicionan otros substratos evolucionando al producto metalado M-B. Las investigaciones de este tipo se han centrado en los metales Rh, Ir, Ru y Os<sup>84</sup>. Además, la bibliografía recoge otros ejemplos de complejos con enlace M-B obtenidos por adición oxidante intramolecular. En todos los casos, el metal se coordina a restos dadores de una cadena lateral del carborano produciéndose entonces la metalación de un boro de la caja (uno de los boros unidos a los carbonos). Así, la bibliografía recoge datos estructurales de complejos con enlaces M-B de iridio con carboranos con grupos fosfina<sup>85</sup> y silano<sup>86</sup> como dadores; dos complejos de platino con carborano con una bipyridina (N, N) como grupo dador<sup>87</sup>; un complejo de rodio y dos complejos de paladio con carborano con una fosfina dadora en una cadena lateral<sup>88</sup>; y complejos de paladio con carboranos con derivados de piridina<sup>89</sup>.

Las últimas investigaciones en este campo con complejos de rutenio han demostrado la mayor estabilidad del producto metalado en el boro frente al metalado en el carbono, ya que se ha observado una conversión inesperada de un enlace Ru-C<sub>caja</sub> a Ru-B en presencia de dihidrógeno<sup>90</sup>.

Estas investigaciones recientes indican que los enlaces M-B son más estables que los M-C, lo que justifica que en los procesos de adición oxidante intramolecular se metale un boro y no el carbono de la caja. Con respecto al boro de ataque, ya se comentó anteriormente que la posición favorecida es la del B(3,6), que son los boros unidos a los dos carbonos y los que presentan menor densidad de carga. De hecho, todos los compuestos y estructuras comentados hasta ahora presentan ese enlace M-B(3). Las adiciones oxidantes a boros en otras posiciones son mucho más raras en la bibliografía. Así, la base de datos de Cambridge sólo recoge dos estructuras con enlace M-B(4), que es uno de los boros que está conectado a un único carbono. La más interesante es la del compuesto de renio [Re(CO)<sub>4</sub>(1-<sup>i</sup>Pr-2-PhN=N-*orto*-carborano)], en el que el renio se coordina al ligando carborano a través de un nitrógeno del grupo fenil-azo y a través del boro en posición 4 de la caja<sup>91</sup>. El otro ejemplo, más reciente, presenta un enlace Co-B en posición 4, pero en este caso tanto los carbonos de la caja como el boro 3 ya están sustituidos por cadenas dadoras, de forma que la sustitución en la posición 4 es más fácil de justificar<sup>92</sup>. Además de estos ejemplos bien caracterizados, la bibliografía sólo recoge un trabajo que presenta productos de paladio metalados sobre el boro 4, aunque los compuestos sólo fueron caracterizados por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P<sup>93</sup>.

Como puede verse, estos procesos de adición oxidante intramolecular dirigen la sustitución preferentemente a los boros conectados a los dos carbonos (B3,6) o, en

algunos casos, a los boros conectados a un carbono (B4,5), a diferencia de los métodos de síntesis electrófila citados con anterioridad, que producen preferentemente derivados sustituidos en las posiciones más alejadas de los carbonos (B9,12).

## 1.4 Química de coordinación con ligandos carborano.

La primera conexión entre la química de carboranos y la química de metales de transición se remonta a 1965, cuando Hawthorne y colaboradores describieron el primer complejo sándwich metala-borano<sup>94</sup>. Este primer compuesto era el anión  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^{2-}$ , análogo al ferroceno, en el que el metal se coordina a la cara abierta,  $\text{C}_2\text{B}_3$ , de un anión dicarballuro. De hecho, la descripción de orbital molecular para este dianión es similar a la de ciclopentadienilo,  $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ , aunque la interacción metal-dicarballuro es mucho más fuerte. Esto es debido a que este enlace metal-dicarballuro es fundamentalmente de carácter  $\sigma$ , y sólo presenta una componente  $\pi$  como contribución secundaria, tal como indican cálculos teóricos<sup>95</sup>. A partir de su descubrimiento, la química de los metala-boranos ha crecido de una forma espectacular, con miles de compuestos sintetizados, con prácticamente todos los metales de transición (excepto mercurio y cadmio) y con muchos de los lantánidos. Estos compuestos incluyen tanto complejos sándwich, con dos aniones dicarballuro, como complejos medio sándwich, en los que sólo hay un anión dicarballuro y el metal completa su coordinación con otros ligandos.

Los métodos de síntesis para estos compuestos organometálicos normalmente implican la desprotonación del derivado *nido*-carborano deseado para generar el correspondiente anión dicarballuro *in situ*, que se coordina al centro metálico. El derivado *nido* debe ser preparado anteriormente por abstracción de un átomo de boro del correspondiente derivado *closo*, utilizando algún agente deboronante.

La química de coordinación de *orto*-carborano también incluye complejos metálicos con derivados *closo*. Los *closo-o*-carboranos pueden ser funcionalizados sobre uno o los dos átomos de carbono con átomos dadores, lo que da lugar a compuestos que pueden ser utilizados como ligandos en compuestos de coordinación. De esta forma, se han funcionalizado los carbonos de *o*-carboranos para producir derivados de fósforo, tioles, tioéteres y, en menor medida, aminas, arsinas y selenoles<sup>1</sup>. Durante las últimas décadas, la química de coordinación de ligandos carboranos ha sido muy estudiada debido a las aplicaciones potenciales de estos compuestos. La utilización de ligandos derivados de carborano no sólo conduce a la obtención de compuestos con aplicaciones interesantes, sino que también produce complejos con estructuras novedosas, debido fundamentalmente a su estructura

rígida y su gran impedimento estérico. Sin embargo, una de las propiedades menos explotadas de los carboranos en sus aplicaciones en química de coordinación es su carácter electrón-atrayente o electrón-dador según la posición de sustitución sobre la caja.

El diseño de ligandos es un campo muy importante, ya que puede usarse para influir en las propiedades químicas de moléculas pequeñas, catalizadores, ensamblaje supramolecular o nanomateriales. Normalmente, las propiedades de los ligandos se modulan por unión covalente de grupos dadores o aceptores de carga al heteroátomo implicado en el enlace al metal, o por medio de grupos que puedan influir en la reactividad modificando el grado relativo de impedimento estérico que producen. Como regla general, los grupos alquilo son dadores de carga, mientras que los arilos son más aceptores. A menudo, los grupos alquilo y arilo se usan para cambiar las propiedades electrónicas y los impedimentos estéricos de los ligandos, pero es muy difícil hacerlo sin afectar simultáneamente a ambas. Esto es especialmente verdad si se requiere un cambio dramático en las propiedades electrónicas como convertir un ligando dador en uno aceptor. Lo ideal, sería una agrupación con capacidad para ajustar su carácter dador o aceptor de carga sin afectar significativamente a sus propiedades estéricas.

El hecho de que los *orto*-carboranos posean un extremo electrón-atrayente y un extremo electrón-dador los hace grupos muy interesantes para modular las características coordinantes de átomos dadores conectados a la caja del carborano. Según lo expuesto anteriormente, se esperaría que una unidad C-carboranilo redujera la capacidad coordinante de grupos dadores cercanos, mientras que una unidad B(9,12)-carboranilo se esperaría que aumentara estas propiedades coordinantes. Además, esta regulación en la capacidad dadora se hace sin modificación del impedimento estérico del ligando, ya que sólo cambia la posición de conexión al carborano.

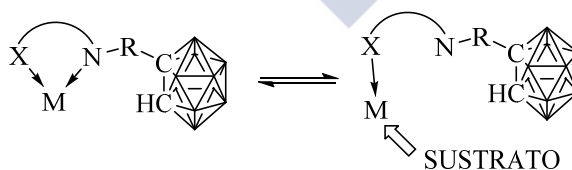
Muy pocos trabajos han estudiado la influencia de una unidad *o*-carborano en las propiedades dadoras de los átomos dadores adyacentes a ella, probablemente debido a la dificultad en la síntesis de los derivados carborano funcionalizados. Únicamente, y muy recientemente (2011), Mirkin y colaboradores han estudiado complejos con ligandos (P, S) derivados de carborano, y han demostrado cómo una unidad tioéter modifica sus capacidades dadoras dependiendo de la posición a la que se una a una unidad *o*-carborano<sup>9</sup>. El trabajo demuestra que el tioéter unido a una unidad C-carboranilo, muy electrón atrayente, reduce su capacidad coordinante, lo

que no ocurre cuando el grupo tioéter está conectado a la unidad electrón-donadora B-carboranilo.

Estos estudios se ampliaron posteriormente (2012) a grupos fosfina conectados a *meta*-carborano, demostrando que la conexión por un boro alejado de los carbonos (B9) daba lugar a una fosfina “extremadamente rica en electrones”<sup>96</sup>, con un carácter muy dador.

No existen, por tanto, estudios sobre la modulación del carácter dador de otros átomos dadores usando derivados carborano. El objetivo de este trabajo es estudiar cómo la unidad *orto*-carborano influye en la capacidad coordinante de grupos dadores de nitrógeno  $sp^2$  situados en su vecindad. En particular, nos centraremos en el estudio de la reducción del carácter coordinante que puede producir una unidad C-carboranilo sobre grupos dadores imina ( $C=N$ ) o iminofosforano ( $P=N$ ) adyacentes a ella. Para realizar este estudio se han diseñado ligandos heterobidentados en los que el grupo dador de nitrógeno (imina o iminofosforano) se combina con otro grupo dador de naturaleza diferente (blandos: P, S, Se o duros: O, N), de forma que este extremo se coordine al metal en primer lugar permitiendo la coordinación del grupo de nitrógeno en un segundo paso.

El estudio de la influencia de unidades C-carbonilo en la reducción de la capacidad coordinante de átomos dadores tiene un gran interés, ya que estos ligandos podrían encontrar aplicaciones en catálisis homogénea. La reducción de la capacidad coordinante de uno de los extremos de un ligando bidentado da lugar a ligandos con comportamiento hemilábil<sup>97</sup>, es decir, en los que uno de los átomos dadores puede descoordinarse del metal con facilidad y así generar lugares vacantes de coordinación. Este comportamiento es fundamental en catálisis homogénea ya que permite la unión al metal del sustrato a catalizar (figura 1.3):



**Figura 1.3.** Comportamiento hemilábil de un ligando bidentado. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

La bibliografía recoge un buen número de estructuras cristalinas de compuestos de coordinación con **ligandos bidentados C-carboranilo**. Sin embargo, un estudio de la Base de Datos de Cambridge (CSD) revela que la gran mayoría de esos complejos metálicos contienen ligandos carborano homobidentados, es decir, con los dos átomos



dadores iguales. Así, la base de datos recoge fundamentalmente estructuras con el ligando 1,2-ditio-*orto*-carborano, con el ligando 1,2-diseleno-*orto*-carborano y con diferentes difosfinas 1,2-(PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-*orto*-carborano. También se conoce algún ejemplo con átomos dadores de silicio y germanio, usados en estudios de sililación y germilación. Los estudios de química de coordinación con ligandos heterobidentados derivados de carborano son mucho menores. Se conocen una serie de estructuras en las que el ligando carborano se comporta como ligando bidentado quelatante (C, X) X= N, S, P, es decir, coordinado al átomo metálico a través de uno de los carbonos de la caja y de otro átomo dador X situado en una cadena lateral sobre el otro carbono del clúster. Con respecto a complejos en los que el ligando derivado de *closo-orto*-carborano contenga dos átomos dadores diferentes sobre los carbonos del clúster, más relevantes para el presente trabajo, se han cristalizado complejos metálicos con ligandos carborano bidentados (N, S)<sup>84b,98</sup>, (N, Se)<sup>99</sup>, (P, N)<sup>100</sup>, (P, S)<sup>101</sup>, (P, Si)<sup>102</sup>, (P, Ge)<sup>102b</sup>, y (O, S)<sup>84o,103</sup>. El número total de estructuras cristalinas es bastante bajo y prácticamente sólo incluyen metales pesados (Ru, Rh, Ir, Pd, Pt). Sin duda, el menor número de estudios realizados sobre ligandos heterobidentados derivados de carborano, en comparación a los realizados con ligandos homobidentados, es debido a la mayor dificultad en la síntesis de los ligandos.

A la vista de estos antecedentes, el presente trabajo pretende obtener derivados de *o*-carborano funcionalizados con grupos imina (C=N) o iminofosforano (P=N) adyacentes a la caja del carborano, y que contengan grupos dadores adicionales de naturaleza diferente, de forma que puedan ser usados como ligandos heterobidentados. El objetivo principal es estudiar el efecto del grupo C-carboranilo sobre la capacidad coordinante del grupo dador de nitrógeno.

#### 1.4.1 Bases de Schiff derivadas de *o*-carborano.

Las bases de Schiff son compuestos muy versátiles que han encontrado un gran número de aplicaciones importantes. Centrándonos únicamente en el campo de la catálisis, destaca el hecho de que en los últimos años se han descrito aplicaciones de compuestos de coordinación con bases de Schiff tanto en procesos de catálisis homogénea como heterogénea, incluyendo procesos de gran interés industrial como la oxidación de hidrocarburos o la reacción de Heck<sup>104</sup>. Así, se ha demostrado que algunos complejos de metales de transición con bases de Schiff juegan un papel muy significativo en algunas reacciones, aumentando el rendimiento y selectividad de las mismas. La actividad catalítica de complejos con bases de Schiff varía según el tipo de base de Schiff. Un ejemplo de esto es la gran actividad en procesos de epoxidación de olefinas por parte de complejos con bases de Schiff que incluyen grupos hidroxilo, a

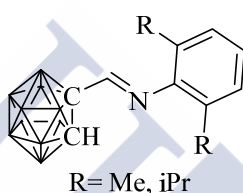


diferencia de los ligandos no sustituidos o sustituidos con grupos arilo. La utilización de complejos con bases de Schiff quirales ha permitido controlar la enantioselectividad de algunos procesos. En particular, complejos con bases de Schiff derivadas de binaftilo han mostrado una gran enantioselectividad en varios procesos. En resumen, la bibliografía muestra que los complejos con metales de transición de ligandos base de Schiff son catalizadores eficientes y versátiles en reacciones de interés comercial, posibilitando el uso de condiciones experimentales suaves.

En el campo específico de los carboranos, sorprende el poco trabajo que se ha llevado a cabo en la obtención de derivados bases de Schiff, sobre todo en el campo de la química de coordinación. La bibliografía recoge la síntesis y caracterización de diversas bases de Schiff que incluyen unidades de *orto*-carborano, tanto en su forma cerrada *closo* como en su forma abierta *nido*. Un análisis detallado de la bibliografía muestra que las investigaciones llevadas a cabo en este campo se pueden dividir en tres grupos:

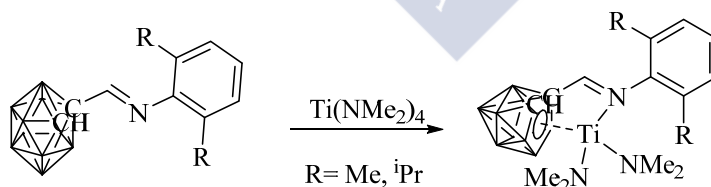
1. Investigaciones que se centran únicamente en la obtención de algunos de estos derivados, como resultado del estudio de la reactividad de C-formil-carborano, 1-CHO-*orto*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>45</sup>, C-amino-*orto*-carborano, 1-NH<sub>2</sub>-*orto*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>77</sup> o de compuestos relacionados como 1-(aminoalquil)-*o*-carborano<sup>105</sup>. En estos casos el interés se centra en la reactividad de los productos de partida, aunque en ningún caso se investiga la reactividad de las bases de Schiff obtenidas.
2. Funcionalización de moléculas orgánicas con unidades de carborano, fundamentalmente dentro de estudios de terapia de captura de neutrones por boro (BNCT). En estos casos, el grupo imino se forma únicamente para conectar a la unidad carborano con la molécula de transporte que se dirige a las células tumorales, como quinazolin<sup>106</sup> y porfirinas<sup>107</sup>. También se han utilizado estas conexiones imina para obtener moléculas con interés tecnológico, como en el campo de la óptica no lineal<sup>108</sup>. En ninguno de estos casos se ha explorado la reactividad de las bases de Schiff resultantes como tales.
3. Obtención de bases de Schiff que contienen carborano como precursores de otros derivados de carborano. Así, estas bases de Schiff se han usado para obtener aminas secundarias por reducción del grupo imino<sup>45,109</sup> y para obtener aminas primarias por hidrólisis ácida del grupo imino<sup>110</sup> como intermedios en síntesis de carboranil-aminoácidos. Estos estudios se encuadran también en el campo de la terapia anti-tumoral de BNCT.

Si nos centramos en los antecedentes de química de coordinación con ligandos base de Schiff que contienen unidades de carborano, más relevante para este proyecto de investigación, sorprende el poco trabajo que se ha llevado a cabo. Así, la bibliografía recoge un único trabajo en el que se describe la utilización del aldehído C-formil-carborano, 1-CHO-*orto*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, para obtener dos bases de Schiff que son utilizadas como ligandos para obtener complejos metálicos con titanio, zirconio y hafnio<sup>17</sup>. Estos dos compuestos, 1-(CH=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R<sub>2</sub>-2,6)-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, R= *i*Pr, Me, que se muestran en la figura 1.4, son además los dos únicos derivados con un grupo imina adyacente a la caja de carborano de los que se conoce su estructura cristalina. De todas formas, tal como puede observarse, estas dos bases de Schiff sólo presentan al nitrógeno imínico como único átomo dador.



**Figura 1.4.** Bases de Schiff derivadas de *o*-carborano descritas en la bibliografía. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.<sup>17</sup>

El trabajo describe las estructuras cristalinas de cuatro complejos metálicos (Ti, Zr y Hf) con esas bases de Schiff bajo su forma *nido*, siendo estas cuatro las únicas estructuras de complejos metálicos con bases de Schiff que incluyen unidades carborano que están depositadas en la Base de Datos de Cambridge. Es interesante destacar que los ligandos se degradan de *closa* a *nido* durante el proceso de síntesis de los complejos metálicos (esquema 1.27), ya que el grupo imino favorece esa degradación.

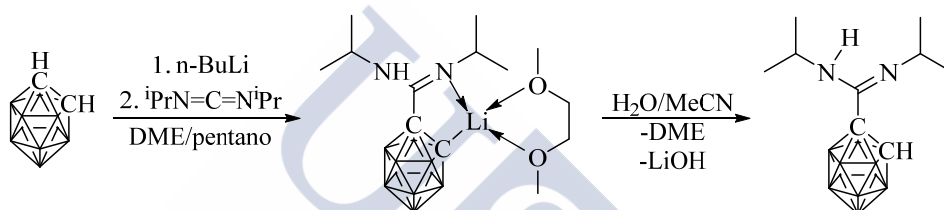


**Esquema 1.27.** Obtención de complejos de titanio con bases de Schiff derivadas de *o*-carborano. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.<sup>17</sup>

La bibliografía también recoge un trabajo en el que se describe la utilización de hidrocloreuro de carboranil-metil amina, 1-(CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Cl)-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, para la síntesis de bases de Schiff que son empleadas como ligandos en la síntesis de complejos de titanio<sup>111</sup>. Destaca también el hecho de que algunos de los complejos descritos son catalizadores activos en procesos de polimerización de etileno. De todas formas, en

estos casos el grupo imino está conectado al carbono de la caja a través de un puente metileno,  $-\text{CH}_2-$ .

Fuera del campo de las bases de Schiff, la bibliografía recoge además la estructura de otros derivados de carborano con grupos  $\text{C}=\text{N}$  conectados al carbono de la caja que se han usado para obtener compuestos de coordinación, como un ligando tioamida, usado para obtener complejos de iridio y rodio<sup>112</sup>, o un ligando oxazolina usado para obtener complejos de estaño<sup>113</sup>. Los ejemplos más interesantes, teniendo en cuenta la atención que han recibido, son una serie de carboranil-amidinas que han aparecido en la bibliografía a partir de 2010<sup>98d,98e,99,114</sup>. Estos compuestos se obtienen con facilidad por reacción de carboranil-litio con  $\text{N,N'}$ -dialquilcarbodiimidas, tal como se indica en el esquema 1.28<sup>114a,114b</sup>.

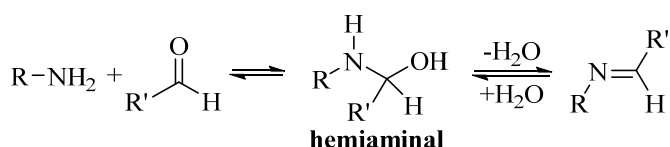


**Esquema 1.28.** Obtención de carboranil-amidinas. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Estos derivados se han utilizado para obtener compuestos de coordinación con diversos metales (Li, Ti, Cr, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Cu, Sn) obteniéndose en todos los casos una coordinación (C, N), es decir, en los que el metal se coordina al ligando amidinato a la manera del intermedio de litio en el esquema 1.28 anterior. Estos ligandos también se han funcionalizado sobre el otro átomo de carbono con grupos tiolato y selenotato, lo que ha permitido cristalizar complejos metálicos en los que el ligando se comporta como heterobidentado (N, S)<sup>98d,98e</sup> y (N, Se)<sup>99</sup>.

El rápido desarrollo de la química de coordinación de estos ligandos carboranil-amidina contrasta con la de los ligandos base de Schiff, campo en el que no se han descrito avances desde el trabajo de Xie y colaboradores (2006). Sin duda alguna, uno de los motivos es la obtención de estos derivados, ya que si bien en el campo de la química orgánica la producción de derivados imina es un problema superado, en el campo de los carboranos no es un problema trivial.

Normalmente, las iminas o bases de Schiff son productos que se obtienen por condensación de un aldehído (o cetona) y una amina primaria. La reacción transcurre con la formación intermedia de un hemiaminal, que posteriormente se deshidrata dando lugar a un doble enlace nitrógeno-carbono<sup>115</sup> (esquema 1.29).



**Esquema 1.29.** Obtención de Bases de Schiff.

A pesar de que algunos autores parecen haber obtenido alguna base de Schiff conectada a C-carboranilo usando este método<sup>45</sup>, Xie y colaboradores<sup>17</sup> indican que el método habitual produce rendimientos muy bajos si no se utiliza el catalizador sílica-alúmina grado 135 (Si-Al-135) en presencia de tamices moleculares (4 Å). Parece que el éxito en la síntesis de los derivados por este método clásico depende mucho del producto final deseado. Aunque la bibliografía no aporta una explicación a los problemas asociados al método de síntesis tradicional, probablemente la razón esté en el buen carácter como grupo saliente que presenta el *orto*-carborano, lo cual produce su eliminación (en vez de agua) tras la formación del hemiaminal (esquema 1.29).

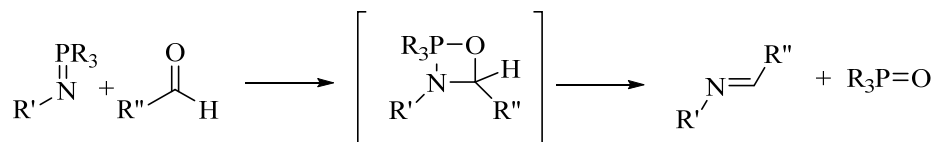
Esta gran capacidad como grupo saliente del *o*-carborano ya había sido documentada anteriormente. Así, se conoce la descarboxilación de carboranil-carboxilatos mediante el tratamiento con NaOEt<sup>116</sup>, *n*-BuLi<sup>117</sup>, KOH<sup>118</sup> y LiOH<sup>51</sup> para la obtención de *o*-carborano libre. Recientemente, Hey-Hawkins y colaboradores observaron que tras el tratamiento de ácidos carboxílicos derivados de *o*-carborano con *n*-BuLi o MeLi<sup>119</sup>, en vez de los alcoholes terciarios esperados, se obtenía simplemente *o*-carborano. Un ejemplo muy ilustrativo lo proporciona la problemática síntesis del precursor carboranil-metil-azida<sup>120</sup>. Este compuesto debe ser obtenido por reacción de carboranil-metil-triflato con azida sódica, ya que los intentos de obtenerlo a partir del tosilato, mesilato y de derivados halogenados, dan lugar a carborano.

Esta cualidad del grupo carborano fue incluso empleada por Yamamoto y colaboradores para su empleo como grupo protector de aldehídos y cetonas<sup>121</sup>.

Otro método descrito en la bibliografía para la obtención de bases de Schiff es el método aza-Wittig, aunque nunca ha sido aplicado al campo de los carboranos. Esta reacción es la equivalente nitrogenada de la reacción de Wittig, que ya ha sido probada con éxito para la producción de alquenil-carboranos<sup>122</sup>. Por esta razón, uno de los objetivos de este trabajo es poner a punto el método aza-Wittig como alternativa para la obtención de los ligandos carborano base de Schiff.

El proceso implica la reacción directa entre un aldehído (o cetona) y un iminofosforano, para dar lugar a una imina, tal como se indica en el esquema 1.30.

Esta reacción transcurre mediante un mecanismo tándem cicloadición [2+2]-ciclorreversión<sup>123</sup>. La formación de los enlaces C=N y O=P sucede al mismo tiempo que la rotura de los enlaces N=P y C=O, tal como se indica en el intermedio concertado del esquema 1.30.



**Esquema 1.30.** Obtención de bases de Schiff mediante el método aza-Wittig.

El hecho de que la reacción transcurra mediante un mecanismo concertado debería favorecer la formación de los compuestos imina deseados, evitando la eliminación de *o*-carborano durante el proceso.

Esta reacción es muy importante ya que produce rendimientos altos y se realiza en disolventes neutros, en ausencia de catalizador y generalmente a temperaturas suaves<sup>123b</sup>. El iminofosforano necesario para la reacción, puede obtenerse por el método de Kirsanov (esquema 1.31), por reacción entre dibromotrifetilfosfina y la correspondiente amina primaria<sup>124</sup>:



**Esquema 1.31.** Obtención de iminofosforanos mediante el método de Kirsanov.

En la presente tesis doctoral se tratará de aplicar esta metodología para obtener bases de Schiff derivadas de carborano. Se estudiará la viabilidad de la reacción en presencia de otros grupos funcionales adicionales, lo que permitiría obtener compuestos que puedan comportarse como ligandos potencialmente bidentados.

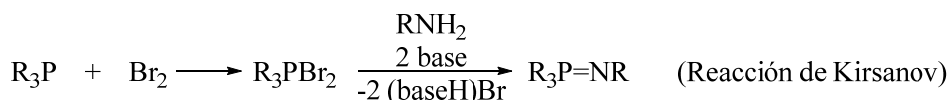
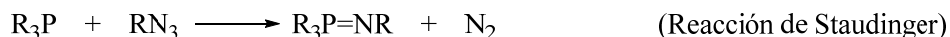
#### 1.4.2 Iminofosforanos derivados de *o*-carborano.

El otro grupo funcional con un átomo dador de nitrógeno que hemos seleccionado para el estudio de su capacidad coordinante es el grupo iminofosforano (P=N).

Los iminofosforanos se descubrieron por primera vez en 1919 cuando Staudinger y Meyer prepararon y purificaron N-feniliminotrifetilfosforano<sup>125</sup>, pero su química ha sido explorada principalmente en las últimas tres décadas, en las que se han preparado, aislado y caracterizado una gran cantidad de iminofosforanos.

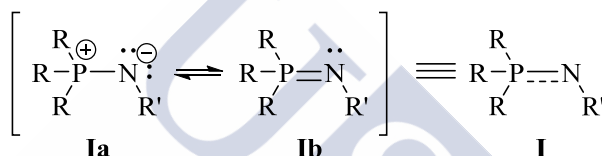
Los métodos más ampliamente empleados para la síntesis de este tipo de compuestos son la reacción de Staudinger<sup>125</sup> y la reacción de Kirsanov<sup>124</sup>, recogidas en

el esquema 1.32. La reacción de Staudinger implica la reacción directa de una azida con una fosfina, mientras que la reacción de Kirsanov implica la reacción de una amina primaria con el bromuro de una fosfina (obtenido mediante la reacción de una fosfina con bromo elemental) en presencia de una base.



**Esquema 1.32.** Métodos de síntesis de iminofosforanos.

Los iminofosforanos presentan enlaces cortos P-N. Las formas canónicas, de iluro (figura 1.5, Ia) y de doble enlace (figura 1.5, Ib), contribuyen al carácter múltiple del enlace P-N:



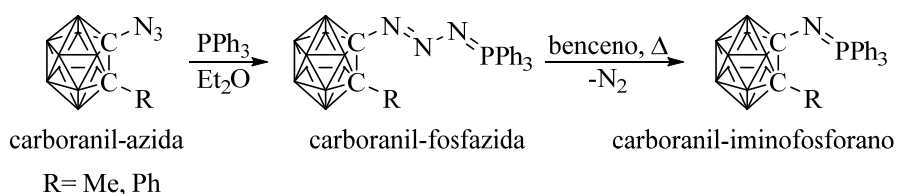
**Figura 1.5.** Representación de un iminofosforano y sus formas canónicas.

Este enlace está relacionado electrónicamente con el tipo de enlace de los iluros de fósforo,  $R_3P=CR_2$ , y de los óxidos de fosfina,  $R_3P=O$ <sup>126</sup>.

Los compuestos que contienen grupos iminofosforano son básicos y tienen como lugar de ataque protónico el átomo de nitrógeno. La basicidad de estos compuestos depende en gran medida de los sustituyentes sobre el átomo de nitrógeno<sup>127</sup>. La protonación del átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano favorece la forma canónica Ia de la figura 1.5 anterior, de forma que el enlace P-N se debilita. Esta transición de enlace doble a sencillo se refleja en la frecuencia de alargamiento  $\nu(P-N)$  en su espectro de infrarrojo, que se desplaza a números de onda menores con respecto al derivado no protonado<sup>127</sup>, y en los valores de las distancias de enlace P-N de sus estructuras cristalinas, que sufren un alargamiento<sup>128</sup>.

Se conocen muchos compuestos de este tipo en los que los grupos R sobre el átomo de fósforo y los grupos R' sobre el nitrógeno son grupos alquilo y/o arilo no funcionalizados, aunque apenas se conocen derivados de carborano. La bibliografía sólo recoge la síntesis y caracterización estructural de los derivados trifeniliminofosforano de 1-metil-carborano y de 1-fenil-carborano<sup>129</sup>. En esos dos casos, la síntesis del iminofosforano deseado se realizó por medio de la reacción de Staudinger, es decir, por reacción entre la azida derivada del correspondiente *orto*-

carborano<sup>130</sup> y trifenilfosfina. Esta reacción les permitió a los autores aislar las carboranil-fosfazidas intermedias, que evolucionan a los correspondientes carboranil-iminofosforanos con pérdida de nitrógeno, tal como se indica en el esquema 1.33.



**Esquema 1.33.** Obtención de iminofosforanos derivados de o-carborano. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Las fosfazidas son intermedios de la reacción de Staudinger muy difíciles de aislar, ya que evolucionan con gran facilidad desprendiendo nitrógeno para generar iminofosforanos. La presencia del carborano les confiere robustez haciéndolas estables en estado sólido, almacenadas a baja temperatura y protegidas de la luz. Además, el carborano también le confiere una gran robustez al grupo iminofosforano, ya que estos iminofosforanos derivados de metil y fenil-o-carborano son resistentes a la hidrólisis en medio ácido y resultan ser sustratos inertes para la reacción de aza-Wittig, no reaccionando con aldehídos para generar bases de Schiff.

Hay que destacar que no se ha realizado ningún estudio de química de coordinación que implique a derivados iminofosforano-carborano.

En la presente tesis doctoral se ampliará el estudio de los iminofosforanos derivados de carborano y se estudiará cómo la unidad C-carboranilo influye en las características coordinantes del átomo dador de nitrógeno.





## 2 Objetivos y plan de trabajo.

### 2.1 Objetivos.

En el presente trabajo se pretende la obtención de derivados de *o*-carborano funcionalizados con grupos imina ( $C=N$ ) o iminofosforano ( $P=N$ ) adyacentes a la caja del grupo carborano y que contengan, además, otros grupos dadores adicionales de naturaleza diferente, de forma que puedan ser usados como ligandos heterobidentados para la obtención de complejos metálicos. El objetivo principal es estudiar el efecto del grupo C-carboranilo sobre la capacidad coordinante del átomo dador de nitrógeno. Tal como se ha comentado en la introducción, la unidad *o*-carborano ejerce un efecto electrón-atrayente a través de sus átomos de carbono, por lo que nos centraremos en el estudio de la reducción del carácter coordinante que puede producir una unidad C-carboranilo sobre grupos dadores imina ( $C=N$ ) o iminofosforano ( $P=N$ ) adyacentes a ella.

Para realizar este estudio se han diseñado ligandos heterobidentados en los que el grupo dador de nitrógeno (imina o iminofosforano) se combina con otros grupos dadores de naturaleza diferente (blandos: P, S, Se o duros: O, N). Estos ligandos se diseñarán de forma que este segundo átomo dador favorezca la coordinación del átomo de nitrógeno.

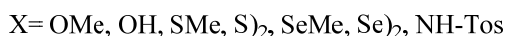
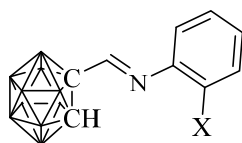
Para la síntesis de los complejos metálicos, se escogerán precursores metálicos (Sn, Pd y Pt) que nos permitan obtener especies moleculares discretas. Se intentará, además, conseguir monocristales adecuados para el estudio de sus estructuras cristalinas, con el fin de poder estudiar los modos de coordinación favoritos de los ligandos proyectados así como las condiciones en las que se produce la implicación del nitrógeno del grupo imino,  $C=N$ , o del grupo iminofosforano,  $N=P$ , en la coordinación al centro metálico.

Si bien el objetivo principal es estudiar como la unidad *o*-carborano afecta a la capacidad coordinante de los grupos dadores adyacentes, no dejaremos pasar la oportunidad de estudiar, además, la influencia que estos grupos adyacentes ejercen sobre la estabilidad del clúster.

### 2.2 Plan de trabajo.

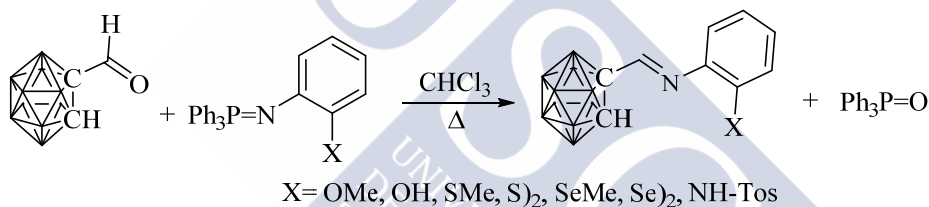
Con el fin de alcanzar los objetivos indicados, se llevará a cabo el plan de trabajo que se detalla a continuación:

1) Síntesis de **bases de Schiff** derivadas de *o*-carborano que contengan otro átomo dador adicional en el anillo aromático, en posición *orto* al átomo de nitrógeno (figura 2.1). Los ligandos se han diseñado de forma que favorezcan la coordinación del átomo de nitrógeno por efecto quelato, dando lugar a la formación de un anillo de cinco miembros.



**Figura 2.1.** Esquema de las bases de Schiff propuestas en este trabajo. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

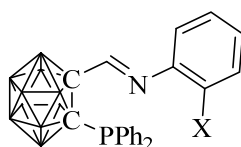
Para la síntesis de estas bases de Schiff se ha escogido el método aza-Wittig, que implica la reacción directa de un aldehído con un iminofosforano, tal como se indica en el siguiente esquema de reacción:



**Esquema 2.1.** Síntesis de las bases de Schiff mediante la reacción aza-Wittig. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Este estudio nos permitirá evaluar la viabilidad del método aza-Wittig como método sintético para la obtención de bases de Schiff derivadas de *o*-carborano, ya que, tal como se ha comentado en la introducción (sección 1.4.1), la síntesis de este tipo de compuestos por el método tradicional (reacción de un aldehído y una amina primaria) presenta una serie de problemas. La ruta sintética escogida implicará la obtención de una serie de precursores, como son C-formil-*o*-carborano y los distintos iminofosforanos orgánicos, tal como se muestra en el esquema 2.1 anterior.

Los ligandos base de Schiff proyectados pueden ser precursores de otros derivados de carborano que podrían ser usados también como ligandos en la formación de complejos. De esta forma, se estudiará la posibilidad de funcionalizar el otro carbono de la caja de las bases de Schiff obtenidas con un grupo difenilfosfino, con el fin de obtener potenciales ligandos heterotridentados (P, N, X; X=N, O, S o Se) (figura 2.2).



X= OMe, OH, SMe, SeMe, NH-Tos

**Figura 2.2.** Estructura de las bases de Schiff funcionalizadas con fósforo proyectadas. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Todos los ligandos proyectados serán caracterizados mediante las técnicas habituales (análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$ ). En los casos en los que sea posible la obtención de monocristales adecuados, se estudiarán sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X.

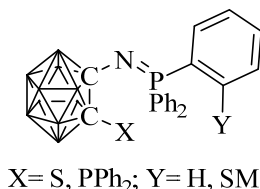
Todos los ligandos obtenidos, tanto los derivados base de Schiff como los derivados funcionalizados con fósforo serán utilizados para la obtención de compuestos de coordinación, lo que permitirá estudiar los modos de coordinación preferidos por los ligandos. Los metales escogidos para estos estudios de coordinación son paladio y platino, debido a que estos metales encuentran muchas aplicaciones en el campo de la catálisis homogénea. Estos estudios se realizarán frente a distintos precursores de paladio y platino según el ligando del que se trate. Los precursores en estado de oxidación (0),  $[\text{M}(\text{PPh}_3)_4]$ ; M=Pd, Pt, son candidatos ideales para la síntesis de complejos a partir de los ligandos con los grupos disulfuro y diselenuro, ya que la adición oxidante de enlaces dicalcogenuro a metales de transición en estados de oxidación bajos es una de las reacciones típicas de este tipo de compuestos. Los precursores en estado de oxidación (II),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  y  $[\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2]$ , se emplearán en la síntesis de aductos a partir de ligandos neutros.

En el caso de los derivados base de Schiff sin funcionalizar, con grupos  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$  libres, se tratará también de obtener distintos derivados organoestánicos, para estudiar el carácter coordinante del nitrógeno imínico.

Los complejos metálicos obtenidos serán caracterizados mediante las técnicas habituales, prestando especial atención a su caracterización estructural mediante difracción de rayos X. Tal como se ha comentado, uno de los objetivos de este trabajo es el estudio de la influencia de la unidad C-carboranilo sobre la capacidad coordinante del nitrógeno del grupo imino, por lo que el estudio de la estructura cristalina de estos compuestos será fundamental para el análisis de los modos de coordinación de los ligandos.

**2)** Síntesis de **iminofosforanos** derivados de *o*-carborano que contengan, además, otros átomos dadores adicionales sobre el otro carbono de la caja o bien

sobre uno de los fenilos del grupo trifeniliminofosforano (figura 2.3). Estos ligandos también se han diseñado de forma que la coordinación del grupo dador sobre la caja o sobre el anillo fenilo, favorezca la coordinación del nitrógeno del grupo iminofosforano por efecto quelato.



**Figura 2.3.** Esquema de los ligandos iminofosforano proyectados para este trabajo. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

La síntesis del grupo iminofosforano se llevará a cabo mediante la reacción de Staudinger, a partir de 1-azido-*o*-carborano. Posteriormente, el otro carbono de la caja será funcionalizado con grupos dadores de azufre (disulfuro) o de fósforo (fosfina).

La síntesis de los ligandos iminofosforano, con el átomo dador de nitrógeno aún más cerca de la caja, nos permitirá profundizar en el estudio sobre la reducción de la capacidad coordinante de este átomo, causada por la influencia de la unidad C-carboranilo. De esta forma, podrán compararse los resultados obtenidos con estos ligandos con los obtenidos con los ligandos base de Schiff. Así, los derivados iminofosforano obtenidos serán caracterizados mediante las técnicas habituales y usados como ligandos en la síntesis de complejos metálicos. La estrategia a seguir para la síntesis de los complejos será la misma descrita para los derivados base de Schiff, ya que lo que se pretende es obtener resultados que nos permitan establecer comparaciones. Por lo tanto, se llevará a cabo la síntesis de complejos de paladio y platino escogiendo el precursor metálico, en cada caso, según la estructura del ligando, tal como se ha comentado para los complejos de las bases de Schiff. En el caso de los derivados iminofosforano sin funcionalizar sobre el otro carbono de la caja, C<sub>caja</sub>-H, se tratará de obtener distintos derivados organoestánnicos, para compararlos con los obtenidos con los ligandos base de Schiff.

Los compuestos de coordinación obtenidos serán caracterizados mediante las técnicas habituales. Una vez más, el análisis estructural de estos compuestos por difracción de rayos X será fundamental para el estudio de los modos de coordinación de los ligandos. Esto, sin duda, nos permitirá sacar conclusiones sobre la capacidad coordinante de los ligandos y sobre las condiciones en las que el átomo de nitrógeno se implica (o no) en la coordinación al centro metálico.

### 3 Reactivos, disolventes y técnicas de análisis.

#### 3.1 Reactivos.

**Ácido acético** (Panreac): se utilizó en la síntesis de la amina **11A**.

**Ácido clorhídrico** (Panreac): se utilizó en la síntesis del aldehído **1** y en la elaboración de algunas reacciones.

**2-Aminofenol** (Sigma-Aldrich): se utilizó para la síntesis del iminofosforano **3** y de la base de Schiff perfluorada 2-[(2,3,4,5,6-pentafluorobenciliden)amino]fenol.

**o-Anisidina** (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis del iminofosforano **2**.

**Azida sódica** (Sigma-Aldrich): se utilizó para preparar el precursor tosil-azida.

**Azufre elemental** (Sigma-Aldrich): se utilizó para la funcionalización de los iminofosforanos **26** y **27**.

**Bicarbonato sódico, NaHCO<sub>3</sub>**, (Panreac): se utilizó para neutralizar el ácido acético en la síntesis de la amina **11A**.

**Borohidrurosódico** (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis del 2-nitrofenil metil selenuro.

**1-Bromo-2-nitrobenceno** (Alfa Aesar): se utilizó en la síntesis del bis(2-nitrofenil) diselenuro.

**2-Bromotioanisol** (Sigma-Aldrich): se utilizó para la preparación del precursor (o-metiltiofenil)difenilfosfina.

**n-Butil-litio** (Aldrich): se utilizó n-BuLi 1,6 M en disolución de hexano como reactivo en diversas síntesis.

**Carbonato sódico** (Panreac): se utilizó en la síntesis de la tosil-azida precursora de los iminofosforanos **26** y **27**.

**Cianoborohidruro sódico, NaBH<sub>3</sub>CN**, (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis de la amina **11A**.

**Clorodifenilfosfina** (Sigma-Aldrich): se utilizó para la preparación del precursor (o-metiltiofenil)difenilfosfina y la funcionalización de diversos ligandos.

**Clorotrimetilestaño, Me<sub>3</sub>SnCl**, (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis de complejos organoestánicos.

**Cloruro de *para*-toluensulfonilo, TsCl**, (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis de N-tosil-1,2-diaminobenceno y tosil-azida.

**Dibromotrifenílfosfina** (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis de los iminofosforanos precursores **2-8**.

**Dicarba-closo-dodecaborano** (*orto*-closo-carborano) (Katchem): se utilizó para obtener el aldehído **1** y los iminofosforanos **26** y **27**.

**Diclorodimetilestano, Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>**, (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis de complejos organoestánicos.

**Dicloruro de bis(benzonitrilo)paladio (II), [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]**: reactivo no comercial que se utilizó como precursor en la obtención de algunos complejos de paladio. El compuesto fue sintetizado a partir de dicloruro de paladio monohidratado.

**Dicloruro de paladio hidratado, PdCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**, (Apollo Scientific): se utilizó para la síntesis del precursor metálico dicloruro de bis(benzonitrilo) paladio (II).

**Difenildifosfinoetano, dppe**, (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis del complejo **Pd-29-dppe** y de los compuestos **34** y **35**.

**Difenildifosfinometano, dppm**, (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis del complejo **Pd-29-dppm**.

**Disulfuro de 2-amino-fenilo** (Aldrich): se utilizó en la síntesis del iminofosforano disulfuro, **5**.

**1,2-Fenilendiamina** (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis de N-tosil-1,2-diaminobenceno.

**2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído** (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis de la base de Schiff perfluorada 2-[(2,3,4,5,6-pentafluorobenciliden)amino]fenol.

**Formiato de metilo** (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis del aldehído **1**.

**Hidrazina monohidrato** (Sigma-Aldrich): se utilizó, junto con níquel Raney, en la reducción del grupo nitro de los compuestos bis(2-nitrofenil) diselenuro y 2-nitrofenil metil selenuro, para la obtención de las aminas correspondientes.

**2-Mercaptometil-anilina** (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis del iminofosforano tioéter, **4**.

**Níquel Raney** (Sigma-Alfrich): se utilizó en la reducción del grupo nitro de los compuestos bis(2-nitrofenil) diselenuro y 2-nitrofenil metil selenuro, para la obtención de las aminas correspondientes.

**Piridina** (Sigma-Aldrich): se utilizó como medio básico de reacción en la síntesis de N-tosil-1,2-diaminobenceno.

**Selenio elemental, Se** (Sigma-Aldrich): se utilizó como reactivo en la síntesis del bis(2-nitrofenil) diselenuro.

**Sodio metal, Na**, (Panreac): se utilizó como agente desecante en el secado de algunos disolventes (ver secado de disolventes, 3.2.2). También se utilizó como reactivo en la síntesis del bis(2-nitrofenil) diselenuro.

**Sulfato magnésico anhidro** (Fisher): se utilizó para el secado de la fase orgánica de las reacciones después de las extracciones.

**Sulfato sódico anhidro** (Panreac): se utilizó para el secado de la fase orgánica de las reacciones después de la extracción.

**Tetrakis-trifenilfosfina-paladio (0), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]**, (Aldrich): fue utilizado para obtener complejos de paladio por adición oxidante.

**Tetrakis-trifenilfosfina-paladio (0), [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]**, (Aldrich): fue utilizado para obtener complejos de platino por adición oxidante.

**Trietilamina** (Aldrich): se utilizó seca (ver secado de disolventes, 3.2.2) en la síntesis de los iminofosforanos precursores.

**Trifenilfosfina** (Sigma-Aldrich): se utilizó en la reacción de Staudinger para la obtención del iminofosforano **26**. También se utilizó como agente reductor en la síntesis de los compuestos **16** y **17**.

**Yodo elemental** (Sigma-Aldrich): se empleó como agente oxidante en la síntesis del iminofosforano disulfuro **31**.

**Yoduro de metilo** (Sigma-Adrich): se utilizó en la síntesis del 2-nitrofenil metil selenuro y del compuesto **35**.

## 3.2 Disolventes.

**Acetato de Etilo** (Panreac, para análisis): fue empleado como eluyente en las purificaciones cromatográficas de las bases de Schiff. También se utilizó en recrystalizaciones.

**Acetonitrilo** (Fisher Chemical): fue utilizado seco (ver secado de disolventes, 3.2.2) para la síntesis de algunos complejos de paladio.

**Cloroformo** (Sigma-Aldrich, HPLC): se utilizó en las síntesis de las bases de Schiff, así como en recrystalizaciones.

**Diclorometano** (Panreac, para análisis): se utilizó en recrystalizaciones. También se utilizó en la síntesis del complejo **Pd-29-dppm** y en la síntesis del compuesto **34**.

**Dimetilformamida, DMF** (Sigma-Aldrich; 99,99 %): se utilizó como disolvente en la síntesis del bis(2-nitrofenil) diselenuro.

**Éter etílico** (Panreac, para análisis): fue utilizado sin purificar en recrystalizaciones. También fue utilizado seco (ver secado de disolventes, 3.2.2) en varias síntesis tanto de ligandos como de complejos organoestánicos.

**n-Hexano** (Scharlau, para análisis): se utilizó durante la elaboración del aldehído **1**. Se utilizó también como eluyente en las purificaciones cromatográficas. También se utilizó en recrystalizaciones.

**Iso-propanol, i-PrOH**, (Scharlau, para análisis): se utilizó en la síntesis de bis(2-aminofenil) diselenuro.

**Metanol, MeOH**, (Scharlau, para análisis): se utilizó sin ningún tipo de purificación en varias síntesis y recrystalizaciones. Se utilizó seco (ver secado de disolventes, 3.2.2) en la síntesis del compuesto **nido-11**.

**Tetrahidrofurano, THF**, (Fisher Chemical): se utilizó sin purificación previa para la síntesis de la amina **11A**. También se utilizó seco (ver secado de disolventes, 3.2.2) en varias síntesis.

**Tolueno** (Sigma-Aldrich, HPLC): se utilizó seco (ver secado de disolventes, 3.2.2) en la síntesis de los iminofosforanos precursores y en la síntesis de los complejos por el método de adición oxidante.

### 3.2.1 Disolventes deuterados.

**Cloroformo deuterado, CDCl<sub>3</sub>**, (Sigma-Aldrich): se utilizó para la realización de los espectros de RMN de la mayor parte de los compuestos.

**Diclorometano deuterado, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**, (Sigma-Aldrich): se utilizó para la realización de algún espectro de RMN.

**Dimetilsulfóxido deuterado, DMSO-d<sub>6</sub>**, (Apollo Scientific): se utilizó para la realización de algunos espectros de RMN.



### 3.2.2 Secado de disolventes.

La mayor parte de las reacciones han sido llevadas a cabo bajo atmósfera inerte de argón (Ar), empleando para ello disolventes recién destilados en presencia de agentes deshidratantes apropiados. Tetrahidrofurano (THF) y éter etílico (Et<sub>2</sub>O) se destilaron bajo atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>) empleando sodio (Na) como agente deshidratante y benzofenona como indicador. Tolueno y trietilamina (Et<sub>3</sub>N), fueron destilados bajo atmósfera de N<sub>2</sub> con hidruro de calcio (CaH<sub>2</sub>) como agente deshidratante. Metanol (MeOH) fue destilado bajo atmósfera de N<sub>2</sub> con virutas de magnesio (Mg) en presencia de yodo (I<sub>2</sub>) como iniciador de la reacción; el agente deshidratante es el metóxido de magnesio, Mg(MeO)<sub>2</sub>, resultante de la reacción del MeOH y el Mg. Acetonitrilo (MeCN) se destiló bajo atmósfera de N<sub>2</sub> con pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) como agente deshidratante. En algunos casos también se emplearon disolventes secos recogidos de un sistema de purificación de disolventes marca MBraun, modelo SPS-800, que purifica disolventes de grado HPLC (de la casa comercial Sigma-Aldrich) haciéndolos pasar a través de unas columnas MB-KOL-A o MB-KOL-M (dependiendo del disolvente). Se emplearon MeCN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O o tolueno secados mediante este sistema en algunas reacciones.

### 3.3 Purificación por cromatografía en columna.

Se llevaron a cabo todas las purificaciones por cromatografía en columna empleando como fase estacionaria gel de sílice 60 (0,043-0,060mm) de la casa comercial Merck y, como fase móvil, una mezcla de acetato de etilo y hexano (las proporciones de las mezclas de elución serán indicadas en cada caso).

El seguimiento de la cromatografía en columna se hizo mediante cromatografía en capa fina, empleando capas finas de gel de sílice 60 con indicador de fluorescencia UV<sub>254</sub> (ALUGRAM® SIL G/UV<sub>254</sub>) de la casa comercial Macherey-Nagel. Los compuestos aromáticos eran observados bajo una lámpara de UV-Vis a una longitud de onda de 254 nm. Para los productos que contienen carborano se ha empleado un revelador específico, descrito en la bibliografía, a base de cloruro de paladio: 0,5 % [PdCl<sub>2</sub>] (peso/volumen) en acetona con 10 % de ácido clorhídrico (HCl) concentrado<sup>131</sup>. Una vez calentada la placa, los productos derivados de carborano se visualizan como manchas negras.

## 3.4 Técnicas de caracterización.

### 3.4.1 Análisis elemental (AE).

Los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre han sido determinados en un analizador elemental THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112 de la Unidad de Análisis Elemental, RIAIDT, de la Universidad de Santiago de Compostela.

### 3.4.2 Difracción de rayos X.

Los datos de difracción de rayos X de monocristal de todos los compuestos, excepto **11** y **13**, fueron recogidos en un difractómetro con detector de área Bruker X8 Kappa APEXII, equipado con un monocromador de grafito y utilizando radiación Mo K $\alpha$ ,  $\lambda=0.71073$  Å. Estos cristales se midieron a 100 K usando la técnica de omega y phi scans. Los datos de los compuestos **11** y **13** se recogieron en un difractómetro con detector de área Smart CCD 1000 Bruker equipado con un monocromador de grafito y utilizando radiación Mo K $\alpha$ ,  $\lambda=0.71073$  Å. Estos cristales se midieron a 110 K usando la técnica de omega scans. En todos los casos las medidas han sido llevadas a cabo por la Unidad de Rayos X, RIAIDT, de la Universidad de Santiago de Compostela. Ninguno de los cristales se descompuso durante la toma de datos. Se aplicaron correcciones de Lorentz, de polarización y correcciones semi-empíricas de absorción usando el programa SADABS<sup>132</sup>. Todas las estructuras fueron resueltas por métodos directos y refinadas por el método de mínimos cuadrados de matriz completa, usando parámetros de desplazamiento anisotrópico para todos los átomos diferentes a hidrógeno. En los últimos ciclos de refinamiento se introdujo un esquema de peso, calculado según la fórmula  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ , donde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .

Los programas cristalográficos utilizados para la solución y refinamiento de las estructuras fueron los contenidos en SHELX97<sup>133</sup>. Los gráficos de las estructuras fueron generados, en todos los casos, utilizando el programa ORTEP3<sup>134</sup>.

### 3.4.3 Espectrometría de masas (MS).

Los espectros de los ligandos han sido realizados mediante la técnica de impacto electrónico, EI, en un espectrofotómetro Micromass Autospec. Los espectros de los complejos han sido realizados mediante distintas técnicas (dependiendo de los resultados obtenidos): los espectros ESI de ion positivo se realizaron en un espectrómetro Bruker Microtof; los espectros FAB fueron realizados en el espectrómetro Micromass Autospec, empleando como matriz MNBA y los espectros de masas MALDI-TOF se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Autoflex,

utilizando DCTB como matriz. Los espectros NALDI fueron realizados en un espectrómetro Bruker Autoflex (NALDI no es una técnica en sí misma, sino una variante de MALDI que no emplea matriz). Todos ellos han sido realizados en la Unidad de Espectrometría de masas y proteómica, RIAIDT, Universidad de Santiago de Compostela.

#### **3.4.4 Espectroscopia infrarroja (IR).**

La mayor parte de los espectros han sido registrados en un espectrofotómetro BRUKER modelo IFS-66v de la Unidad de IR-RAMAN, RIAIDT, Universidad de Santiago de Compostela; las muestras se han preparado en forma de pastillas de KBr. También se han realizado algunos espectros en un aparato FT-IR marca PerkinElmer, modelo Spectrum Two; las muestras se han registrado en modo ATR, depositas directamente sobre una superficie de diamante. Los datos de IR serán dados en  $\text{cm}^{-1}$  seguidos de una letra que indica la intensidad de la señal: md (muy débil), d (débil), m (media), f (fuerte) y mf (muy fuerte).

#### **3.4.5 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).**

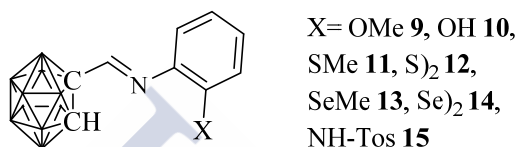
Para la realización de los espectros de  $^{11}\text{B}$  se ha utilizado un espectrómetro VARIAN INOVA operando a 500 MHz. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{31}\text{P}$  han sido realizados, bien en el mismo aparato VARIAN INOVA 500, o bien en un espectrómetro VARIAN MERCURY operando a 300 MHz. Algún espectro de  $^1\text{H}$  ha sido realizado en un aparato Bruker DPX 250. Los datos de RMN serán dados en ppm e indicados como: d (doblete), da (doblete ancho o doble señal ancha), m (multiplete), ma (multiplete ancho o múltiples señales anchas), q (cuadruplete), s (singlete), sa (singlete ancho o señal ancha) y t (triplete).



## 4 Bases de Schiff derivadas de *o*-carborano.

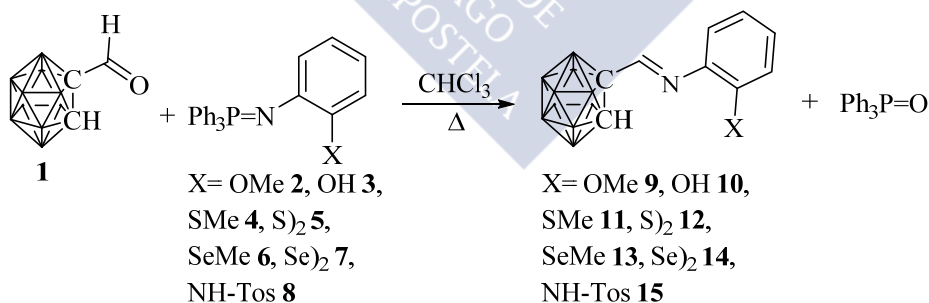
### 4.1 Discusión de resultados.

El objetivo de esta parte del trabajo es la funcionalización de uno de los carbonos de *orto*-carborano con un grupo base de Schiff adyacente. En particular, tal como se indicó anteriormente, estamos interesados en derivados que puedan ser usados como ligandos bidentados quelato, por lo que se proyectaron los compuestos que se recogen a continuación (figura 4.1), con un átomo dador extra (X) además del nitrógeno del grupo imino, C=N:



**Figura 4.1.** Esquema de las bases de Schiff sintetizadas en este trabajo. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Tal como se indicó en la introducción teórica, la funcionalización de *orto*-carborano con un grupo imino conectado a uno de los carbonos de la caja no es un problema trivial, ya que la formación del enlace imino por reacción entre C-formil-carborano y aminas aromáticas presenta varios problemas sintéticos<sup>17</sup>. Por esta razón, las bases de Schiff proyectadas (compuestos **9-15**) se sintetizaron utilizando el método aza-Wittig, es decir, por reacción directa entre C-formil-carborano (**1**) y el iminofosforano adecuado, compuestos (**2-8**), tal como se muestra en el esquema 4.1:



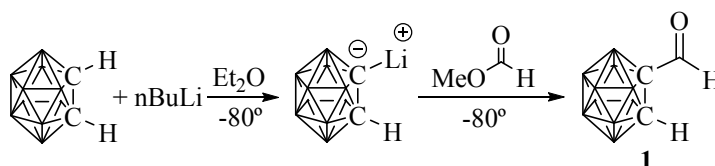
**Esquema 4.1.** Síntesis de las bases de Schiff **9-15** mediante la reacción aza-Wittig. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Todos los precursores necesarios, tanto el aldehído **1** como los iminofosforanos **2-8**, son productos no comerciales que tuvieron que ser preparados previamente en el laboratorio.

#### 4.1.1 Síntesis de los precursores 1-8.

##### 4.1.1.1 Síntesis del aldehído 1.

El aldehído **1** se ha preparado siguiendo el método descrito por Kahl y colaboradores<sup>45</sup>, por reacción entre carboranil-litio y formiato de metilo en éter etílico, tal como se indica a continuación (esquema 4.2):



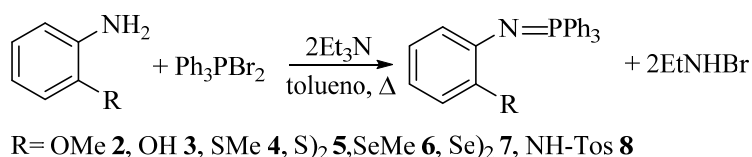
**Esquema 4.2.** Síntesis de C-formil-carborano, **1**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

El derivado litiado debe ser obtenido previamente por reacción de *o*-carborano con 1 equivalente de *n*-BuLi, aprovechando el moderado carácter ácido de los vértices C-H ( $pK_a = 22$ ). Tal como se indicó en la introducción teórica, la monolitiación no puede ser controlada únicamente con la estequiometría, ya que el derivado monolitiado tiende a dismutar en *o*-carborano libre y 1,2-dilitio-*o*-carborano ( $1,2\text{-Li}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ). Por ello, la reacción se lleva a cabo a baja temperatura ( $-80^\circ\text{C}$ ), ya que en estas condiciones se favorece la formación del derivado 1-litio-*o*-carborano deseado. Una vez obtenido, este compuesto reacciona con facilidad con formiato de metilo para producir el aldehído **1** con un rendimiento casi cuantitativo. El producto crudo obtenido puede ser empleado directamente en las reacciones siguientes. Una muestra analíticamente pura fue obtenida por sublimación.

El aldehído **1** fue caracterizado usando las técnicas habituales, es decir, análisis elemental y diversos métodos espectroscópicos (espectroscopía IR, espectroscopía RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$  y espectrometría de masas). Los datos obtenidos para este compuesto concuerdan con los recogidos en la bibliografía<sup>45</sup>. De todas formas, en la sección 4.3.1.1 se incluyen los detalles más importantes de su caracterización, con el objetivo de resaltar las peculiaridades que la unidad carborano muestra en cada técnica.

##### 4.1.1.2 Síntesis de los iminofosforanos 2-8.

Los iminofosforanos **2-8** se han obtenido mediante la reacción de Kirsanov<sup>124</sup>, por reacción directa de dibromotriphenilfosfina con la amina correspondiente en presencia de trietilamina, en tolueno seco a reflujo, tal como se muestra en el esquema 4.3:

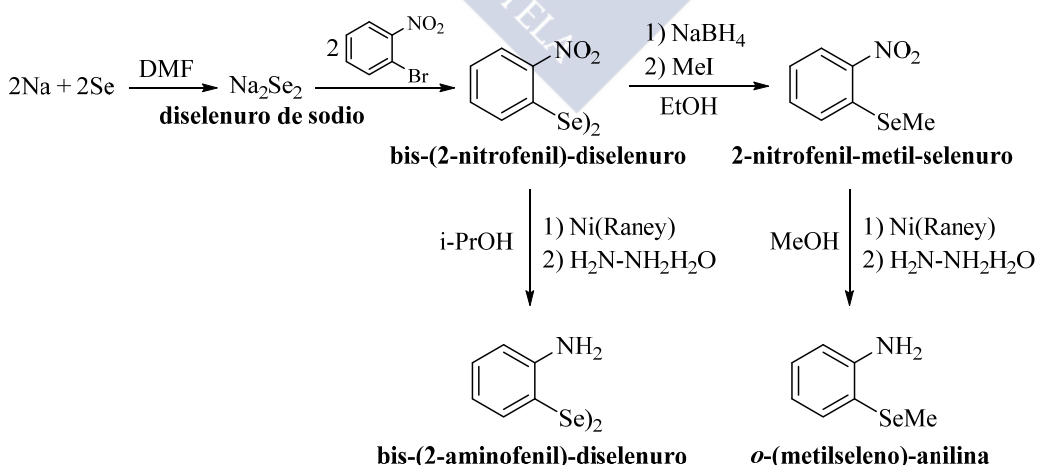


**Esquema 4.3.** Síntesis de los iminofosforanos **2-8** mediante la reacción de Kirsanov.

Los siete iminofosforanos precursores son compuestos no comerciales cuyas síntesis no han sido descritas anteriormente, excepto los compuestos **2** (OMe)<sup>135</sup> y **4** (SMe)<sup>136</sup>, cuyas síntesis han aparecido recientemente en la bibliografía, durante la realización de este trabajo. El compuesto **4** se obtuvo usando el mismo método de Kirsanov descrito en esta memoria, mientras que el iminofosforano **2** descrito en la bibliografía se obtuvo usando el método de Staudinger, por reacción entre trifenilfosfina y 2-metoxifenil-azida.

Tanto la dibromotrifetilfosfina como las aminas necesarias para la síntesis de los iminofosforanos **2-5** son reactivos comerciales. Sin embargo, las aminas precursoras de los iminofosforanos que contienen selenio (**6** y **7**) y del iminofosforano con un grupo tosilo (**8**) no son comerciales, por lo que fue necesaria su síntesis en el laboratorio.

Las aminas que contienen selenio, **bis-(2-aminofenil)-diselenuro**<sup>137</sup> y **o-(metilseleno)-anilina**<sup>138</sup>, son compuestos cuyas síntesis se describen en la bibliografía. En nuestro caso, se han utilizado variantes de los métodos descritos, debido a la experiencia acumulada por el grupo de investigación en la síntesis de diselenuros orgánicos. La síntesis de los dos compuestos se muestra en el esquema de reacción siguiente (esquema 4.4):

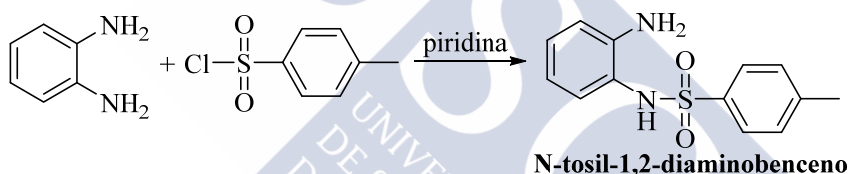


**Esquema 4.4.** Síntesis de las aminas precursoras funcionalizadas con selenio.

Las aminas se obtuvieron por reducción de los correspondientes derivados nitro, utilizando en ambos casos las condiciones descritas en la bibliografía para bis-(2-aminofenil)-diselenuro<sup>137</sup>, es decir, usando níquel (Raney) e hidrazina monohidrato en medio alcohólico.

El precursor bis-(2-nitrofenil)-diselenuro se ha obtenido por reacción entre 1-bromo-2-nitrobenceno y diselenuro de sodio, el cual debe ser previamente obtenido en el mismo medio de reacción a partir de selenio y sodio elementales. El otro precursor nitro, 2-nitrofenil-metil-selenuro se ha obtenido siguiendo un proceso similar al empleado por Davis y colaboradores<sup>139</sup> para la síntesis de metil-fenil-selenuro, es decir, por reducción del enlace diselenuro con borohidruro sódico ( $\text{NaBH}_4$ ) en etanol y su posterior tratamiento con yoduro de metilo ( $\text{MeI}$ ).

La síntesis de la amina precursora del iminofosforano **8** (que contiene el grupo tosilo), **N-tosil-1,2-diaminobenceno**, se llevó a cabo por reacción de 1,2-fenilendiamina con un equivalente de cloruro de tosilo en medio básico, tal como se describe en la bibliografía<sup>140</sup> y se recoge en el siguiente esquema de reacción (esquema 4.5):



**Esquema 4.5. Síntesis de N-tosil-1,2-diaminobenceno.**

Una vez obtenidas las aminas no comerciales necesarias, se sintetizaron los iminofosforanos **2-8** siguiendo el método de Kirsanov descrito con anterioridad (esquema 4.3), lo que dio lugar a los iminofosforanos deseados con rendimientos entre el 45 y el 96%, según el caso (ver resultados individuales en la sección de síntesis 4.2.1.2).

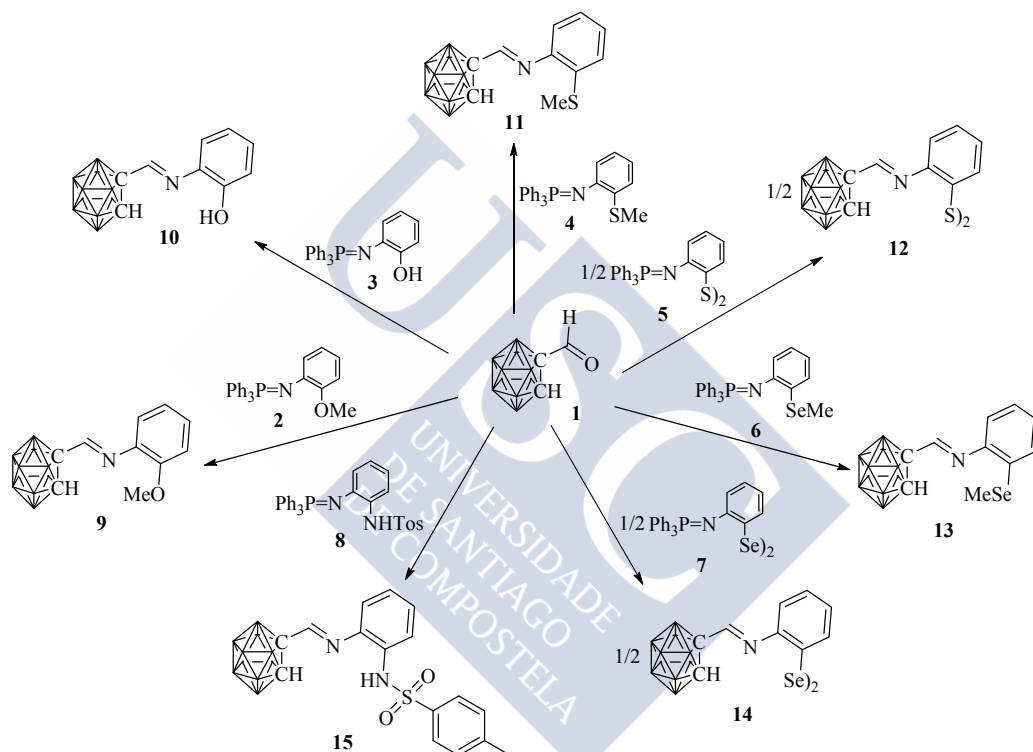
Una vez sintetizados y antes de ser empleados en la síntesis de las bases de Schiff, estos iminofosforanos fueron caracterizados mediante las técnicas habituales, es decir, análisis elemental, espectroscopía IR, espectrometría de masas y espectroscopía RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . Los datos obtenidos (ver sección de síntesis 4.2.1.2) confirman que los compuestos **2-8** son los iminofosforanos esperados. En particular, destaca la presencia de una banda muy intensa entre  $1350$  y  $1321\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de IR de estos compuestos, que puede asignarse a la vibración de tensión del enlace  $\text{P}=\text{N}$  y que confirma la formación del grupo iminofosforano. Por otra parte, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  también son muy informativos ya que muestran una



única señal entre 6,9 y -0,3 ppm debida a la presencia del grupo iminofosforano en los compuestos.

#### 4.1.2 Síntesis de las bases de Schiff 9-15.

Una vez disponibles todos los precursores necesarios, se procedió a la síntesis de las bases de Schiff. Como ya se ha comentado, se escogió la reacción de aza-Wittig como método de síntesis para tratar de evitar los problemas sintéticos encontrados en la bibliografía. La síntesis de los siete derivados base de Schiff, compuestos **9-15**, se indica en el esquema de reacción siguiente (esquema 4.6):



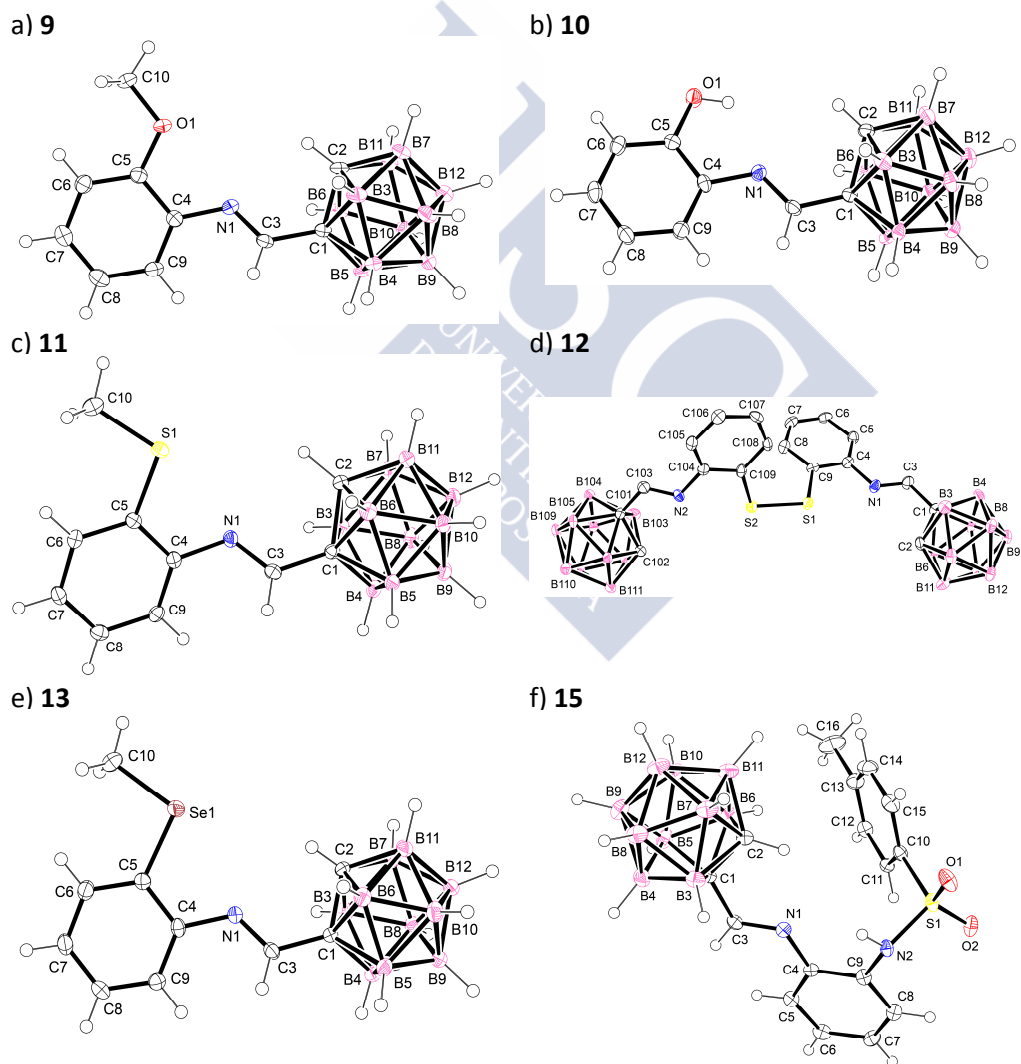
**Esquema 4.6.** Síntesis de las bases de Schiff **9-15**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

En todos los casos las reacciones se llevaron a cabo al aire, en cloroformo comercial a reflujo durante toda la noche (12-20 h). Los productos finales fueron purificados mediante cromatografía en columna empleando gel de sílice como fase estacionaria y una mezcla de hexano y acetato de etilo como eluyente (las proporciones empleadas en cada caso están recogidas en la sección de síntesis, sección 4.2.2). La cromatografía en columna puede seguirse por cromatografía en capa fina, tanto bajo la lámpara de UV-Vis (los ligandos base de Schiff presentan uno o dos anillos aromáticos en su estructura) como mediante el empleo de un revelador

específico para carboranos<sup>131</sup>. De esta forma, han sido obtenidos los nuevos productos con rendimientos entre el 76 y el 99 %.

La obtención de estas nuevas bases de Schiff con rendimientos bastante buenos parece indicar que el método aza-Wittig es un buen método para la síntesis de este tipo de compuestos a partir del aldehído, C-formil-*o*-carborano. Además este nuevo método es experimentalmente muy sencillo y requiere el uso de pocas precauciones, lo que lo hace mucho más útil que los métodos hasta ahora disponibles.

Una vez obtenidas las bases de Schiff **9-15**, se caracterizaron empleando las técnicas de análisis habituales. Además, se pudo estudiar la estructura cristalina mediante difracción de rayos X de todas excepto **14**. En la figura 4.2 se muestra una vista de las estructuras.



**Figura 4.2.** Vistas de las estructuras cristalinas de las bases de Schiff **9-13** y **15**.

Tanto el estudio por difracción de rayos X como los datos espectroscópicos obtenidos mediante el resto de técnicas, confirman las estructuras propuestas para las bases de Schiff (ver sección 4.3.2). La formación del grupo imino queda patente mediante el empleo de la espectroscopia de IR. Así, en los espectros IR de estas bases de Schiff, desaparecen las señales del grupo aldehído de **1** [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $1735\text{ cm}^{-1}$ ] y del grupo iminofosforano de los compuestos **2-8** [ $\nu(\text{P}=\text{N})$ ,  $1350\text{-}1321\text{ cm}^{-1}$ ] y aparece una nueva señal, en torno a  $1634\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión del nuevo grupo imino formado,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Por su parte, en disolución, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las bases de Schiff desaparece la señal singlete del grupo aldehído (9,27 ppm) y aparece una nueva señal singlete, a campo más alto (8,00-7,70 ppm), que corresponde al protón del grupo imino.

#### 4.1.2.1 Reactividad y funcionalización.

Una vez obtenidas las bases de Schiff **9-15**, se trató de estudiar su reactividad y estabilidad. Los estudios de estabilidad se refieren a la degradación del clúster de su forma cerrada *closo* a su forma abierta *nido*, favorecida por la presencia del grupo imino conectado a la caja de carborano. Los estudios de reactividad se refieren tanto a reacciones sobre el grupo imino  $\text{C}=\text{N}$  (reducción a amina y ataque nucleófilo) como funcionalizaciones sobre el otro carbono de la caja, C-H.

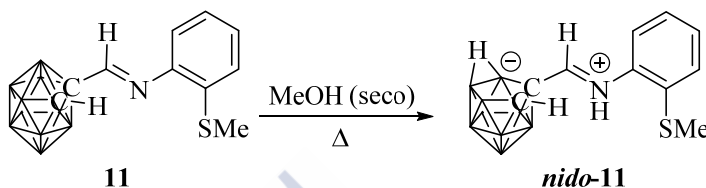
##### 4.1.2.1.1 Síntesis de derivados *nido*. Estabilidad.

Uno de los objetivos de este trabajo es el estudio de cómo una unidad C-carboranilo afecta a grupos funcionales situados en la vecindad de la caja. Sin embargo, también es interesante estudiar el efecto inverso, es decir, cómo afectan los grupos funcionales a la reactividad de la caja del carborano.

Tal como se indicó en la introducción, los derivados *nido*-carborano son compuestos monoaniónicos que se obtienen por abstracción de un átomo de boro de los derivados *closo*. La abstracción se realiza por ataque nucleófilo sobre el átomo de boro, por lo que el boro que es más susceptible de ser abstraído es el más electropositivo de la caja, es decir, uno de los dos que están unidos a los dos átomos de carbono (B3 y B6). Para realizar esta abstracción es necesario, por tanto, un reactivo nucleófilo que produzca el ataque. De todas formas, se ha descrito que la presencia de algunos sustituyentes electrón-atrayentes sobre los carbonos de la caja favorece la degradación. Uno de los grupos que favorece esta reacción es precisamente el grupo imino. Así, los derivados base de Schiff adyacentes a *orto*-carborano presentados en la bibliografía se degradan a sus derivados *nido*

simplemente por tratamiento en metanol a reflujo, sin la necesidad de adicionar ninguna base.<sup>17</sup>

En el caso de nuestros derivados bases de Schiff, compuestos **9-15**, también se ha observado que el grupo imino en  $\alpha$  a la caja promueve la degradación de *closo* a *nido* en medio neutro, sin necesidad de base. De esta forma, se sintetizó el derivado **nido-11**, simplemente por tratamiento de la base de Schiff **11** a reflujo en metanol seco bajo atmósfera inerte de argón (esquema 4.7).



**Esquema 4.7.** Síntesis del compuesto **nido-11**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

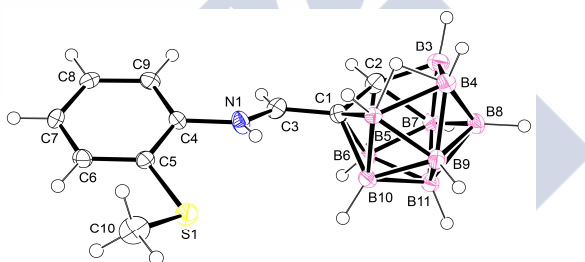
Además, durante los experimentos de recristalización al aire de las bases de Schiff, se observó que las disoluciones de estos compuestos en disolventes miscibles con agua evolucionaban con el tiempo, volviéndose más oscuras. El análisis de esas disoluciones mediante RMN de  $^{11}\text{B}$  y espectroscopia IR reveló la degradación a los derivados *nido*. Los disolventes probados fueron: metanol, etanol, acetona, acetonitrilo y THF. Sin embargo, las disoluciones de estos compuestos en disolventes no miscibles con agua no evolucionan al aire con el tiempo. En este caso, los disolventes probados fueron: éter etílico, acetato de etilo, hexano, tolueno, diclorometano y cloroformo. Esto hace que haya que tener un especial cuidado en la elección de los disolventes a emplear.

Estos resultados obtenidos, unidos a los ya presentados por Xie y colaboradores, demuestran que el grupo imino adyacente a la caja hace que ésta sea más susceptible de degradarse dando lugar a los derivados *nido*. Aunque este comportamiento se observa para todas las bases de Schiff estudiadas, sólo se ha aislado y caracterizado el derivado **nido-11**.

Una vez obtenido el compuesto **nido-11**, se caracterizó empleando las técnicas de análisis habituales. Además, se pudo estudiar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X. En la figura 4.3 se muestra una vista de su estructura.

Tal como se explicará con mayor detalle en la sección de caracterización (sección 4.3.3), tanto la espectroscopia de IR como la espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$  son técnicas que permiten observar de manera bastante clara la degradación de

*closo* a *nido*. El desplazamiento a menor número de onda de unos  $50\text{ cm}^{-1}$ , de la banda  $\nu(\text{B-H})$  en el espectro del compuesto **nido-11** ( $2545\text{ cm}^{-1}$ ) con respecto al compuesto *closo* **11** (banda múltiple entre  $2635$  y  $2565\text{ cm}^{-1}$ ) confirma la degradación. Por otra parte, mediante RMN de  $^1\text{H}$ , se observa la aparición de una señal ancha en torno a  $-2$  ppm que corresponde al hidrógeno puente que se forma entre dos de los átomos de boro de la cara abierta *nido*  $\text{C}_2\text{B}_3$ . En este caso, esta señal se observa a  $-2,27$  ppm. Mediante RMN de  $^{11}\text{B}$  lo que se observa es una rotura casi total de la simetría de la caja tras la formación del *nido*. Este hecho redunda en la observación de un mayor número de señales en el espectro del compuesto **nido-11** (ocho señales) con respecto al compuesto *closo* **11** (cinco señales). Además del mayor número de señales, también se observa un aumento del rango en el que aparecen éstas (de  $-5,2$  a  $-31,3$  ppm para el compuesto **nido-11**; de  $-3,1$  a  $-13,9$  ppm para el compuesto *closo* **11**). Todos estos resultados han podido ser confirmados, además, mediante el estudio de su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal. Estos estudios muestran que el compuesto **nido-11** presenta una estructura zwitteriónica o de cargas separadas, con el grupo imino protonado y la carga negativa localizada sobre la cara abierta  $\text{C}_2\text{B}_3$ , tal como se aprecia en la figura 4.3.



**Figura 4.3.** Estructura cristalina del compuesto **nido-11**.

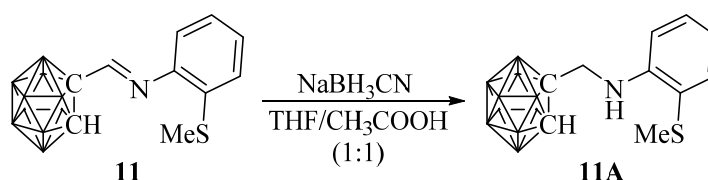
#### 4.1.2.1.2 Reacciones sobre el enlace imino.

Las bases de Schiff sintetizadas presentan un enlace imino,  $\text{C}=\text{N}$ , que es susceptible de sufrir distintos procesos. En particular, se ha explorado la posibilidad de reducir este grupo de imino a amina y la posibilidad de recibir ataques nucleófilos intramoleculares, que dan lugar a la formación de ciclos.

##### 4.1.2.1.2.1 Síntesis de la amina **11A**.

Aunque todas las bases de Schiff obtenidas pueden ser reducidas a aminas, sólo se ha sintetizado la amina **11A**, derivada de la base de Schiff **11** (SMe), como ejemplo representativo. Además, este compuesto nos permitió ampliar nuestros estudios de estabilidad, como se verá más adelante.

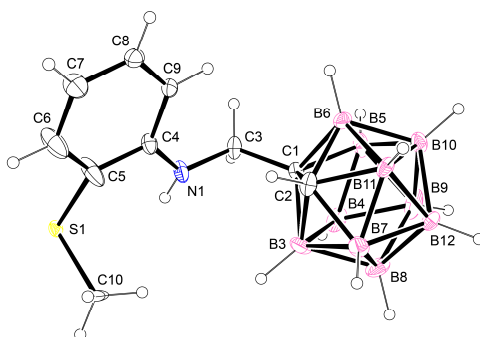
La síntesis de la amina **11A** se llevó a cabo por tratamiento de la base de Schiff **11** con cianoborohidrurosódico ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ) en una mezcla de THF y ácido acético (1:1) siguiendo el proceso descrito por Kahl y colaboradores<sup>45</sup> (esquema 4.8).



**Esquema 4.8.** Síntesis de la amina **11A**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

La amina **11A** se obtiene cuantitativamente como un aceite incoloro que se convierte en un sólido blanco después de unas horas en la nevera (5 °C). El buen resultado obtenido demuestra que las condiciones utilizadas son adecuadas para la reducción del grupo imino a amina, y que el proceso no da lugar a la degradación de la caja de *closo* a *nido*, a pesar de la tendencia que presenta la base de Schiff de partida **11**.

Una vez obtenida, la amina **11A** fue caracterizada mediante el empleo de las técnicas habituales. La reducción del grupo imino a amino es fácilmente observable mediante técnicas como la espectroscopia de IR y de RMN. Así, mediante espectroscopia de IR, se observa la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo imino  $\nu(\text{C}=\text{N})$  que presentaba el compuesto **11** ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ). Además, se observa la aparición de una banda a  $3366\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del nuevo grupo amino formado,  $\nu(\text{N-H})$ . Por otra parte, mediante RMN de  $^1\text{H}$ , también se observa la desaparición de la señal correspondiente al protón del grupo imino del compuesto **11** (7,78 ppm). La reducción del grupo imino da lugar a la formación de un grupo  $\text{CH}_2$  y un grupo  $\text{NH}$  cuyas señales aparecen a 3,97 y 4,80 ppm, respectivamente. Además, se pudo estudiar la estructura cristalina de **11A** mediante difracción de rayos X de monocristal. Estos estudios confirmaron que el compuesto obtenido era la amina esperada (figura 4.4).



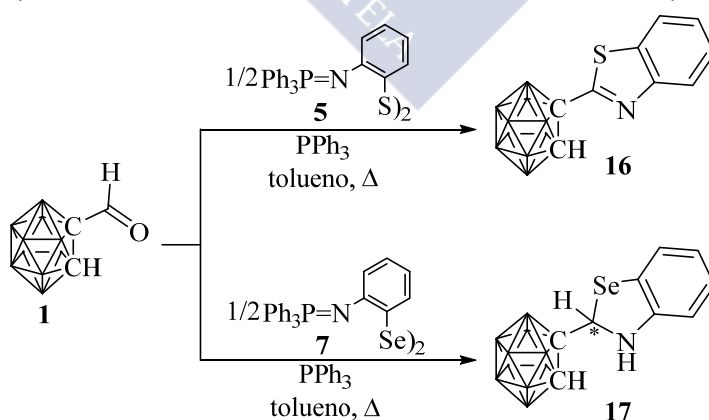
**Figura 4.4.** Estructura cristalina de la amina **11A**.

#### 4.1.2.1.2.1.1 Estabilidad.

La amina **11A** nos ha permitido además ampliar nuestros estudios de estabilidad, por comparación con los resultados obtenidos con las bases de Schiff. Así, una vez obtenida la amina **11A** fue sometida a las condiciones de reflujo en metanol en las que la base de Schiff **11** se degrada al derivado *nido*. Tras doce horas de reflujo se comprobó que la amina **11A** permanece inalterada en su forma *closo*, lo que demuestra que es el grupo imino en  $\alpha$  al carborano el responsable de la promoción al derivado abierto *nido*, mientras que el grupo metil-amino ( $-\text{CH}_2\text{-NH-}$ ) no tiene influencia.

#### 4.1.2.1.2.2 Reactividad de **12** y **14** frente a $\text{PPh}_3$ : obtención del benzotiazol **16** y la benzoselenazolina **17**.

Las bases de Schiff **12** y **14** presentan un grupo disulfuro y diselenuro, respectivamente, en posición *orto* con respecto al grupo imino. Este tipo de compuestos se pueden usar como precursores de benzotiazoles o benzoselenazoles. Su obtención se basa en la reducción del grupo disulfuro (o diselenuro) a tiolato (o selenolato), el cual da lugar al producto final por un ataque intramolecular. La bibliografía recoge la síntesis de benzotiazoles partiendo de bases de Schiff análogas a nuestro disulfuro **12** simplemente obteniéndolas *in situ* en presencia de trifenilfosfina<sup>141</sup>. También se ha descrito la síntesis del benzoselenazol análogo por reducción del enlace diselenuro con tributilfosfina de la base de Schiff formada *in situ*<sup>142</sup>. De esta forma, se ha tratado de obtener el benzotiazol derivado de **12** y el benzoselenazol derivado de **14** obteniendo las bases de Schiff *in situ*, por el método aza-Wittig, en presencia de trifenilfosfina, tal como se indica en el esquema 4.9:

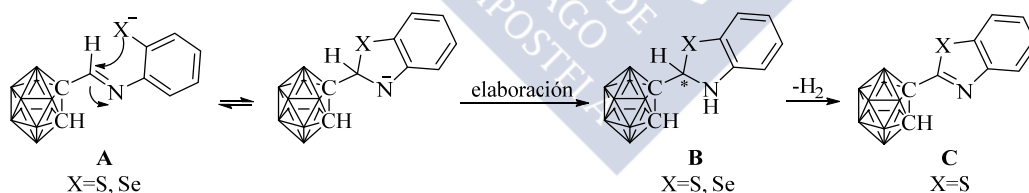


**Esquema 4.9.** Síntesis de los compuestos **16** y **17**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Tal como indica el esquema anterior, las dos reacciones se realizaron en las mismas condiciones aunque el resultado fue diferente. Cuando se partió del iminofosforano disulfuro **5**, se obtuvo el benzotiazol esperado **16**, mientras que partiendo del diselenuro **7** se obtuvo la benzoselenazolina **17**. Este producto es inesperado, ya que la bibliografía no recoge la obtención de benzoselenazolinas por este método.

El mecanismo de reacción implica la ruptura del enlace azufre-azufre (o selenio-selenio) con trifetilfosfina, que actúa como reductor. De esta forma se forman dos grupos tiolato por cada enlace disulfuro reducido. La formación de especies tiolato a partir de disulfuros y trifetilfosfina ha sido demostrada por Ranu y colaboradores, que atraparon los tiolatos formados por reacción con distintos electrófilos<sup>143</sup>.

En nuestro caso, el electrófilo es el carbono del grupo imino de la base de Schiff formada *in situ*, el cual es atacado intramolecularmente por el tiolato (o selenolato), tal como se indica en el esquema 4.10 (intermedio **A**), dando lugar a una tiazolina (o a una selenazolina) (intermedio **B**). Este compuesto normalmente se oxida con facilidad al correspondiente benzotiazol (o benzoselenazol) (intermedio **C**). En el caso del derivado de azufre la oxidación esperada tiene lugar, dando lugar al benzotiazol **16**, mientras que en el caso del derivado de selenio la reacción queda detenida, de forma inesperada, en la benzoselenazolina **17**. Este compuesto **17** presenta un centro quiral en el carbono que sufre el ataque nucleófilo intramolecular. De todas formas, el compuesto se obtiene como una mezcla racémica, puesto que la reacción se lleva a cabo en un medio aquiral.



**Esquema 4.10.** Mecanismo de formación del benzotiazol **16** y la benzoselenazolina **17**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Debido a lo inesperado del resultado, estas reacciones se repitieron haciendo reaccionar directamente las bases de Schiff ya formadas con trifetilfosfina, en tolueno a reflujo. Esta variante no tiene ninguna incidencia y se obtienen los mismos productos finales **16** y **17**.

Una vez sintetizados, ambos compuestos fueron caracterizados mediante las técnicas habituales (análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas y espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>11</sup>B). Así, aunque se trata de compuestos



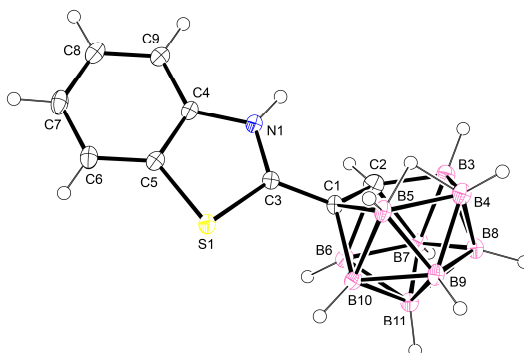
diferentes, en los espectros de IR de ambos se observa la desaparición de la banda correspondiente al grupo imino de las bases de Schiff de partida **12** ( $1639\text{ cm}^{-1}$ ) y **14** ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ) como resultado del ataque del calcogenolato a ese grupo y formación de un ciclo de cinco miembros. El benzotiazol **16** presenta el ciclo de cinco miembros insaturado, con un doble enlace  $\text{C}=\text{N}$  cuya banda de vibración de tensión aparece a  $1504\text{ cm}^{-1}$ . Por su parte, la benzoselenazolina **17**, presenta este ciclo saturado con un grupo  $\text{HC-NH}$ . La banda de vibración de tensión del grupo  $\text{N-H}$  aparece a  $3370\text{ cm}^{-1}$ . En disolución, la técnica de RMN de  $^1\text{H}$  pone en evidencia el ataque sufrido mediante la desaparición de la señal correspondiente al protón del grupo imino de las bases de Schiff de partida **12** (7,83 ppm) y **14** (7,88 ppm). Además, en el espectro de la benzoselenazolina **17** se observan las señales del grupo  $\text{C-H}$  (5,89 ppm) y del grupo  $\text{NH}$  (4,74 ppm) formados tras la ciclación.

#### 4.1.2.1.2.2.1 Estabilidad.

El benzotiazol **16** nos ha permitido completar nuestros estudios de estabilidad, por comparación con los resultados obtenidos con las bases de Schiff (en concreto con la base de Schiff **11** cuyo derivado *nido-11* había sido aislado y caracterizado) y la amina **11A**. Así, una vez obtenido el benzotiazol **16** fue sometido a las condiciones de reflujo en metanol en las que la base de Schiff **11** se había degradado al derivado *nido-11*. Tras cuatro horas de reflujo se comprobó que el benzotiazol **16** también se había degradado, dando lugar a *nido-16*. Un análisis del crudo de reacción mediante espectroscopia de RMN de  $^{11}\text{B}$  (se empleó un tubo coaxial que contenía  $\text{CDCl}_3$ ), reveló ocho señales en un rango de -5,1 a -32,9 ppm, lo que confirma la degradación de *closo* a *nido* del compuesto **16**, ya que éste presentaba sólo seis señales en un rango de -2,5 a -12,8 ppm. Este resultado fue apoyado, en estado sólido, mediante espectroscopia de IR. Así, en el espectro de IR realizado al sólido obtenido por evaporación lenta del metanol de reacción, se observa la banda  $\nu(\text{B-H})$  a  $2527\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda se encuentra desplazada más de  $50\text{ cm}^{-1}$  a menor número de onda que la banda que mostraba el compuesto *closo* **16** (banda doble a  $2594$  y  $2575\text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica que se produjo la degradación.

También fue posible estudiar la estructura en estado sólido de este compuesto, *nido-16*, mediante difracción de rayos X de monocristal. Los estudios de rayos X confirman la formación del derivado *nido*. Además, la estructura revela que el compuesto presenta una estructura zwitteriónica o de cargas separadas, con el nitrógeno del grupo benzotiazol protonado y la carga negativa sobre la cara abierta del clúster. Esta situación es idéntica a la encontrada para el compuesto *nido-11* (figura

4.3), que también presenta una estructura zwitteriónica similar. La estructura obtenida se muestra en la figura 4.5.



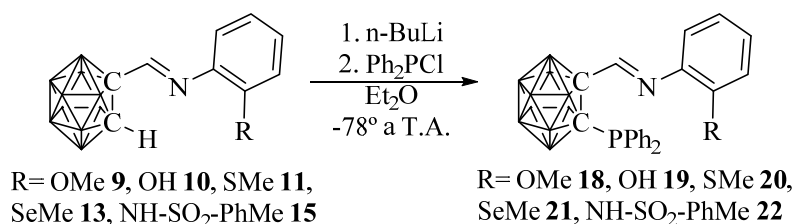
**Figura 4.5.** Estructura cristalina del compuesto **nido-16**.

El hecho de que los compuestos **11** y **16** se degraden a sus respectivos derivados *nido* en metanol (**nido-11** y **nido-16**) y la amina **11A** no lo haga, demuestra que la presencia del grupo C=N, bien sea imino o tiazol, es fundamental para favorecer esta degradación en medio neutro. Parece que el grupo C=N ejerce un efecto electrón-atrayente que hace que disminuya aún más la densidad electrónica sobre los boros 3 y 6, haciéndolos más susceptibles de sufrir un ataque nucleófilo.

#### 4.1.2.1.3 Funcionalización con fósforo: obtención de las imino-fosfinas 18-22 y del benzotiazol-fosfina 23.

Las bases de Schiff obtenidas **9-15** presentan un grupo CH libre sobre la caja del carborano. Este grupo es ligeramente ácido, por lo que puede ser desprotonado y funcionalizado por reacción con electrófilos. De esta forma, para algunas de las bases de Schiff obtenidas (**9**, **10**, **11**, **13**, **15**) se llevó a cabo la funcionalización del otro carbono de la caja con un grupo dador adicional difenilfosfina, -PPh<sub>2</sub>, con el fin de obtener potenciales ligandos tridentados (P, N, X; X= N, O, S, Se). Así, se obtuvieron los nuevos compuestos imino-fosfina **18-22** por reacción de los derivados litiados de las bases de Schiff de partida (obtenidos *in situ* por reacción con n-BuLi en Et<sub>2</sub>O) con cloruro de difenilfosfina, Ph<sub>2</sub>PCl, tal como se recoge en el esquema 4.11.

Los nuevos compuestos **18-22** fueron aislados y purificados mediante cromatografía en columna, obteniéndose los productos finales con rendimientos entre el 60 y el 78 % (ver detalles en la sección 4.2.2.4).

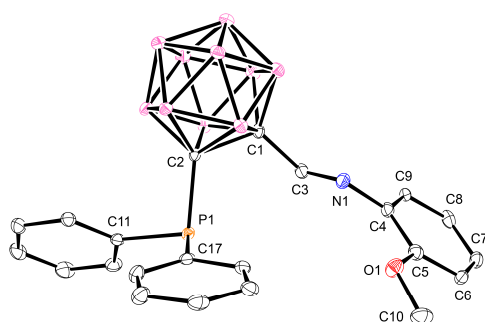
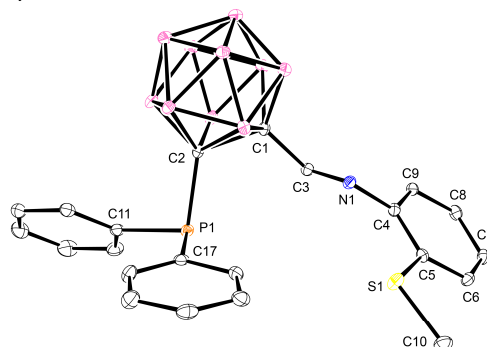
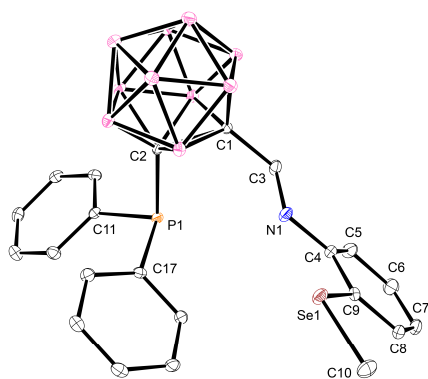
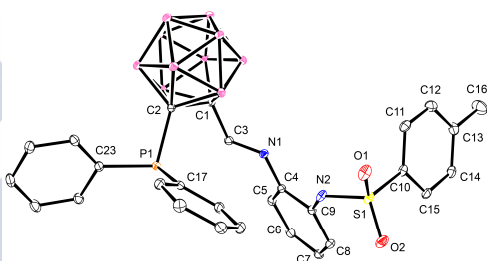


**Esquema 4.11.** Síntesis de las imino-fosfinas **18-22**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Los compuestos **18**, **20** y **21** fueron obtenidos por reacción de **9**, **11** y **13**, respectivamente, con un equivalente de n-BuLi y 1,1 equivalentes de Ph<sub>2</sub>PCl en Et<sub>2</sub>O. Sin embargo, las síntesis de **19** y **22** se llevaron a cabo por reacción de **10** y **15**, respectivamente, con dos equivalentes de n-BuLi y 1,1 equivalentes del precursor de fósforo. En estos casos, se emplearon dos equivalentes de n-BuLi por tener ambos compuestos otros grupos desprotonables en sus estructuras. El compuesto **15** posee un grupo **NH**-tosilo desprotonable en sus estructura. La acidez de este grupo se espera que sea ligeramente superior a la de N-tosil-anilina (pK<sub>a</sub>= 9,35)<sup>144</sup>, ya que la presencia de grupos electrón atrayentes contiguos al grupo NH aumenta su acidez [comparar con pK<sub>a</sub>(N-tosil-*m*-nitro-anilina)= 8,27]. Por su parte, el compuesto **10**, posee un grupo fenol desprotonable. Igualmente, se espera que la acidez de este grupo sea ligeramente superior a la de fenol libre (pK<sub>a</sub>= 10,0) [comparar con pK<sub>a</sub>(*o*-nitrofenol)= 7,2]. En ambos casos, el primer equivalente de base se consume en la desprotonación de los protones **OH** (**10**) y **NH** (**15**) ya que son los más ácidos. El segundo equivalente de base ataca al protón del otro carbono de la caja, obteniéndose compuestos dianiónicos. Estos compuestos dianiónicos reaccionan con el precursor de fósforo a través del átomo de carbono de la caja, que es el más nucleófilo, obteniéndose los citados compuestos **19** y **22**.

Una vez aislados, los compuestos **18-22** fueron caracterizados usando las técnicas habituales. Además, fue posible el estudio de las estructuras cristalinas de todos excepto **19**.

Lo más característico de estos nuevos compuestos es la presencia del grupo difenilfosfina, fácilmente detectable en disolución mediante espectroscopia de RMN de <sup>31</sup>P. Así, en los espectros de cada uno de los compuestos se observa una única señal de <sup>31</sup>P entre 12,1 y 11,1 ppm. Esto, unido a la desaparición del protón del carbono de la caja (C<sub>caja</sub>-H) y a la aparición de las señales aromáticas correspondientes al grupo difenilfosfino en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, demuestra que los compuestos **18-22** han sido obtenidos con éxito. Una vista de sus estructuras cristalinas se muestra en la figura 4.6.

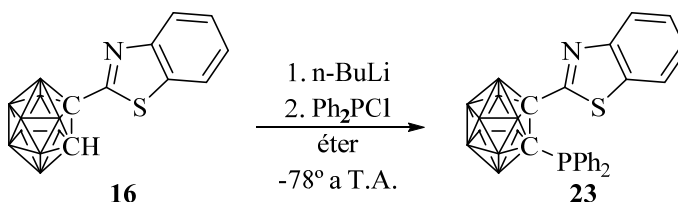
a) **18**b) **20**c) **21**d) **22**

**Figura 4.6.** Estructuras cristalinas de las imino-fosfinas **18**, **20**, **21** y **22**.

La obtención con buenos rendimientos de los productos funcionalizados con fósforo **18-22**, indica que el método usado es un buen método sintético, y que no se producen reacciones secundarias que eviten la formación de los productos deseados. En particular, el enlace imino es susceptible de sufrir ataques nucleófilos, y más aun con grupos electrón atrayentes conectados, como el grupo C-carboranilo. Además, el reactivo n-BuLi es un reactivo nucleófilo que podría transferir el grupo butilo al carbono imínico, lo cual se ha observado anteriormente<sup>145</sup>. En cualquier caso, la obtención de los productos finales funcionalizados indica que estos procesos son más lentos que la desprotonación del grupo C-H de la caja. Incluso en el caso de los precursores **10** (OH) y **15** (NH), con grupos desprotonables que obligan al uso de dos equivalentes de n-BuLi, se obtienen los productos finales con buenos rendimientos, a pesar de que los dianiones intermedios podrían sufrir otros procesos de ataque intramolecular.

Una vez demostrado que el grupo carboranil-imino resiste las condiciones de reacción con n-BuLi, se decidió extender el estudio al derivado benzotiazol **16**

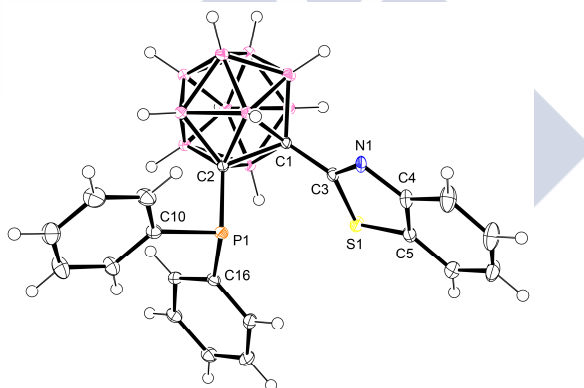
sintetizado anteriormente. De esta forma, se trató de funcionalizar con difenilfosfina, utilizando para ello las mismas condiciones de reacción que con los derivados base de Schiff, tal como se indica en el esquema siguiente (esquema 4.12):



**Esquema 4.12.** Síntesis del compuesto **23**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

El producto final funcionalizado **23** se obtiene por este método con un rendimiento del 60%, lo que indica que el grupo benzotiazol también resiste las condiciones de reacción, lo que permite su funcionalización.

Este producto fue caracterizado usando las técnicas habituales, lo que confirmó el éxito de la síntesis. Además fue posible estudiar su estructura cristalina mediante difracción de rayos x. Una imagen de su estructura se muestra en la figura 4.7.



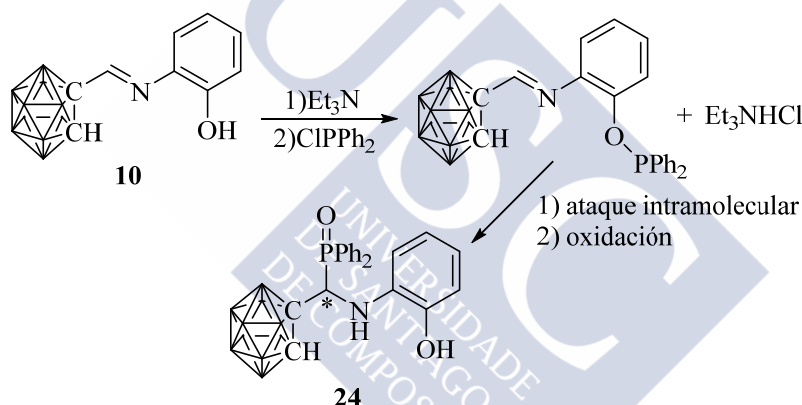
**Figura 4.7.** Estructura cristalina del benzotiazol-fosfina **23**.

La relación completa de los datos obtenidos mediante las distintas técnicas de análisis para este compuesto se encuentra en la sección de síntesis (sección 4.2.2.4). Por similitud, la caracterización completa del compuesto **23** se ha incluido en la sección 4.3.7 junto con los derivados imino-fosfina **18-22**. Al igual que para las iminofosfinas **18-22**, la espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$  es una técnica fundamental para la caracterización de este compuesto. En este caso, la señal de  $^{31}\text{P}$  aparece a 12,7 ppm, una posición muy parecida a la de los derivados base de Schiff **18-22**. Además, la desaparición del protón  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$  y la presencia de los protones aromáticos del grupo

difenilfosfina en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , confirman la estructura de la fosfina **23** en disolución.

#### 4.1.2.1.4 Síntesis de derivados fosfito a partir del compuesto 10. Compuestos **24** y **25**.

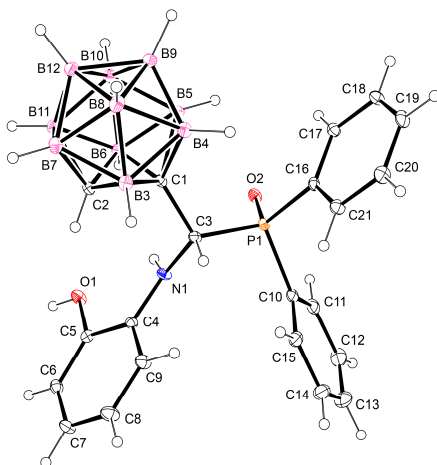
Tal como se acaba de comentar, el compuesto base de Schiff **10** posee un grupo fenol en su estructura ( $\text{pK}_\text{a} = 10,0$ ) que podría ser desprotonado con bases como trietilamina [ $\text{pK}_\text{a}(\text{Et}_3\text{NH}^+) = 10,7$ ], dando lugar a la forma aniónica fenolato. Además, el grupo CH de la caja es también ligeramente ácido ( $\text{pK}_\text{a} = 22,0$ ), aunque necesitaría bases más fuertes para ser desprotonado, como n-ButilLitio [ $\text{pK}_\text{a}(\text{butano}) = 51,0$ ]], tal como se ha visto en la obtención del compuesto **19**. Por lo tanto, la diferencia de acidez de los dos grupos ácidos,  $\text{CH}_{\text{caja}}$  y  $\text{OH}_{\text{fenol}}$ , permite la desprotonación selectiva del grupo fenol. El compuesto **24** fue obtenido por reacción de **10** con un equivalente de  $\text{Ph}_2\text{PCL}$  en presencia de  $\text{Et}_3\text{N}$ , en tolueno a reflujo, tal como indica el esquema 4.13.



**Esquema 4.13.** Síntesis del compuesto **24**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

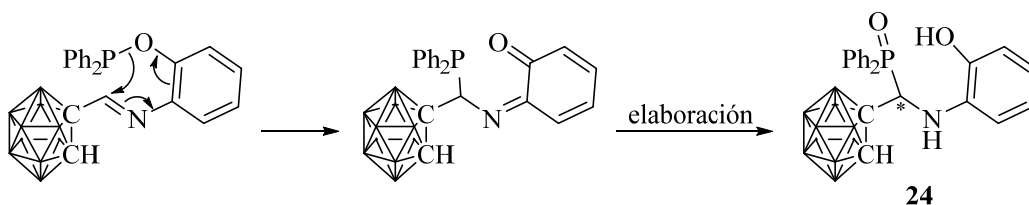
Aunque en un principio la intención era obtener el fosfito derivado de **10** (indicado en el esquema de reacción anterior como intermedio), mediante la desprotonación del grupo OH con  $\text{Et}_3\text{N}$  y posterior funcionalización con el precursor de fósforo, los análisis realizados al sólido aislado de la reacción revelaron que se trataba de una mezcla racémica del compuesto **24**, con un rendimiento del 72%. Para la caracterización de este compuesto fue fundamental su estudio por difracción de rayos X, ya que el producto final era totalmente inesperado. Todos los análisis realizados al compuesto responden a la estructura indicada. En particular, los datos de espectroscopia IR y de RMN de  $^{31}\text{P}$  son especialmente informativos. Así, la presencia en el espectro de IR de una banda a  $3375\text{ cm}^{-1}$ , asignable a la vibración del enlace O-H, confirma que no se ha obtenido el fosfito esperado. Además, se observa una banda a

3060  $\text{cm}^{-1}$  que puede asignarse a la vibración de tensión del grupo NH generado tras el ataque del grupo difenilfosfina al carbono del grupo imino. También se observa una banda de gran intensidad a 1172  $\text{cm}^{-1}$  que se corresponde con la vibración del enlace P=O, lo que confirma que el fósforo se encuentra oxidado. Por otra parte, en disolución, la espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$  (dmso- $d_6$ ) muestra una única señal a 32,1 ppm, debida al fósforo oxidado, P=O. Esta señal aparece más desapantallada que las iminofosfinas **18-22**, que presentaban valores en torno a 12 ppm. En la figura 4.8 se muestra una vista de su estructura cristalina.



**Figura 4.8.** Estructura cristalina del compuesto **24**.

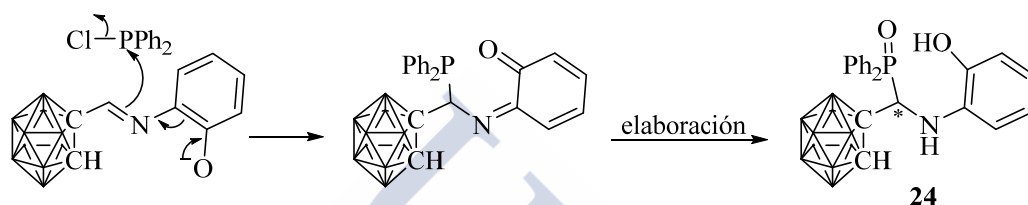
A la vista de la estructura del compuesto obtenido **24**, parece que el carbono del grupo imino ha sufrido un ataque nucleófilo por parte de una unidad  $\text{PPh}_2$ , transformándose de grupo imino a grupo amino. Por esta razón, parece que el fosfito no aislado se debe formar en una primera etapa para después evolucionar a través de un ataque intramolecular, dando lugar al derivado fosfina sobre el carbono del grupo imino. Este reagrupamiento transcurre a través de un intermedio de seis miembros, tal como se indica en el primer paso del esquema 4.14.



**Esquema 4.14.** Mecanismo de formación del compuesto **24**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

El último paso implica la reducción de la cetona a fenol y la oxidación de la fosfina a óxido de fosfina. Estos procesos pueden ocurrir con facilidad durante la elaboración al aire de la reacción.

Esta racionalización del proceso a través de un mecanismo intramolecular es muy probable, ya que la formación del fosfito en una primera etapa está justificada por la gran estabilidad del enlace P-O. De todas formas, el proceso también podría racionalizarse proponiendo un mecanismo intermolecular, a través de la otra forma resonante del fenolato derivado del compuesto **10** de partida, tal como se indica en el esquema 4.15.



**Esquema 4.15.** Mecanismo alternativo de formación del compuesto **24**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

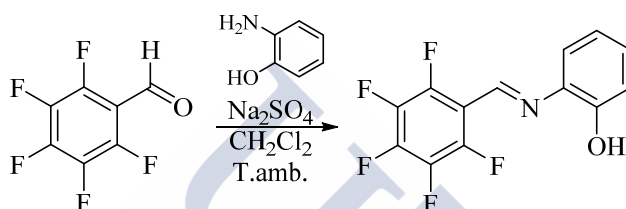
Los dos mecanismos justifican el proceso. Aunque el mecanismo intramolecular parece más probable, sería necesario realizar más estudios para poder decidir entre los dos.

A la vista del resultado obtenido, se llevó a cabo otro intento de síntesis del derivado fosfito en  $\text{Et}_2\text{O}$  a temperatura ambiente, con el fin de comprobar si el resultado obtenido había sido consecuencia de las condiciones en las que había sido realizado el experimento (tolueno a reflujo). Sin embargo, el resultado obtenido fue el mismo, pero con un rendimiento inferior.

Este tipo de evoluciones no se han descrito en la bibliografía, lo que parece indicar que este resultado es un efecto de la unidad *orto*-carborano, adyacente al grupo imino. El hecho de que el carbono del grupo imino sufra un ataque nucleófilo (intramolecular) indica que tiene un carácter electrófilo mayor de lo habitual, probablemente debido al efecto electrón-atrayente del grupo C-carboranilo contiguo. Por este motivo y dado que en la bibliografía se compara, a menudo, el carácter electrón-atrayente del grupo C-carboranilo con el de un anillo perfluorado, se llevó a cabo la síntesis de la base de Schiff **2-[(2,3,4,5,6-pentafluorobenciliden)amino]fenol** con el fin de comparar su reactividad con la de nuestra base de Schiff derivada de carborano **10**.



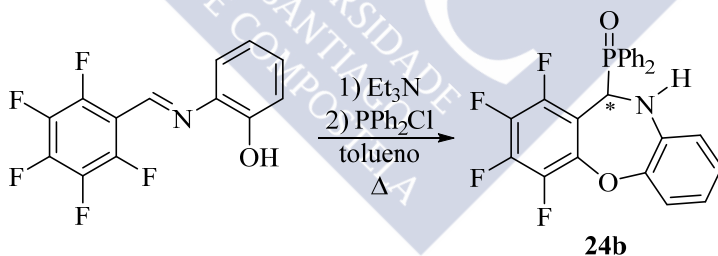
La síntesis de esta base de Schiff se realizó mediante el método descrito en la bibliografía<sup>146</sup>, tal como se indica en el esquema de reacción 4.16. Este método implica la reacción de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído con 2-aminofenol en diclorometano en presencia de sulfato sódico anhidro a temperatura ambiente. Una vez obtenida, la base de Schiff fue caracterizada mediante RMN de  $^1\text{H}$  y espectroscopia de IR. El empleo de estas dos técnicas fue suficiente para concluir que se había sintetizado con éxito, ya que los datos obtenidos concordaban con los publicados en la bibliografía<sup>146</sup>. Así, la observación de una banda a  $1648\text{ cm}^{-1}$  en su espectro de IR y de una señal singlete a  $8,83\text{ ppm}$  en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , confirman la presencia del grupo imino en el compuesto final.



**2-[(2,3,4,5,6-pentafluorobenziliden)amino]fenol**

**Esquema 4.16.** Síntesis de 2-[(2,3,4,5,6-pentafluorobenziliden)amino]fenol.

Una vez caracterizada, esta base de Schiff fluorada se hizo reaccionar con trietilamina y clorodifenilfosfina en tolueno a reflujo durante 20 horas (esquema 4.17), en las mismas condiciones a las que se había sometido a la base de Schiff **10**.

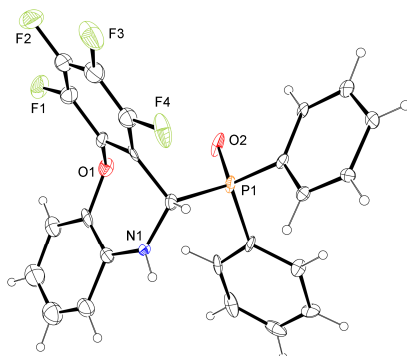


**24b**

**Esquema 4.17.** Síntesis del compuesto **24b**.

El compuesto final fue caracterizado mediante espectroscopia de IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . Además, su estructura cristalina pudo ser estudiada mediante difracción de rayos X (ver figura 4.9). El compuesto final **24b** resulta del ataque del grupo difenilfosfina al carbono del grupo imino, de forma similar a lo ocurrido en la formación del compuesto **24** a partir de la base de Schiff **10**. Sin embargo, en este caso, se produce además una ciclación intramolecular, mediante sustitución nucleófila aromática, por ataque del fenolato al anillo perfluorado. Esta ciclación parece ser resultado de la reactividad normal de este tipo de compuestos. De hecho, esta

capacidad para sufrir ciclaciones por sustitución nucleófila aromática ya había sido aprovechada por otros grupos de investigación para la obtención de diversas polifluoro-benzoxazepinas, por tratamiento de bases de Schiff polifluoradas a 100 °C en dimetilformamida<sup>147</sup> o a reflujo en etanol en presencia de trietilamina<sup>146</sup>.

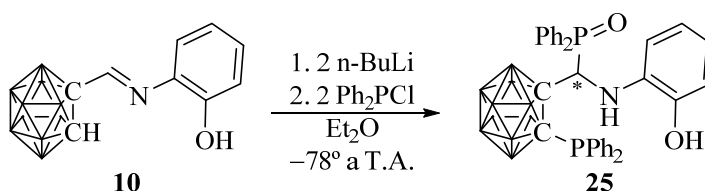


**Figura 4.9.** Estructura cristalina del compuesto **24b**.

Los nuevos grupos funcionales pueden ser detectados también mediante espectroscopia IR. Así, el espectro IR muestra la desaparición de las bandas  $\nu(\text{O-H})$  y  $\nu(\text{C=N})$  de la base de Schiff de partida y la aparición de dos nuevas bandas, una asignable a la vibración de tensión del grupo NH ( $3060\text{ cm}^{-1}$ ) y otra asignable al grupo  $\text{P=O}$  ( $1123\text{ cm}^{-1}$ ). Por otra parte, en disolución, la espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) muestra una señal a 24,8 ppm, debida al grupo  $\text{P=O}$ .

El compuesto obtenido **24b** indica que, efectivamente, el grupo perfluorofenilo presenta un carácter electrón atrayente similar al del grupo carborano, y que es capaz de promover procesos similares. De todas formas, la reactividad propia de este grupo hace que los productos finales sean diferentes, como se ha visto.

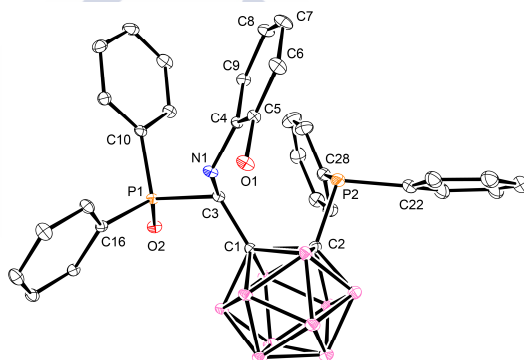
Combinando la experiencia de la obtención del derivado imino-fosfina **19** y del derivado **24**, se trató de explorar la reacción del dianión derivado de **10** con dos equivalentes de electrófilo de fósforo,  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ , tal como se indica a continuación (esquema 4.18):



**Esquema 4.18.** Síntesis del compuesto **25**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Tal como se explicó en la síntesis del compuesto **19**, el tratamiento de **10** con dos equivalentes de  $n\text{-BuLi}$  da lugar al dianión, el cual, por tratamiento con dos equivalentes de  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  da lugar al compuesto **25** indicado en el esquema 4.18, tal como era esperable a la vista de la experiencia acumulada. Probablemente, el dianión derivado de **10** ataque primero al electrófilo  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  a través del carbono litiado de la caja, tal como ocurría en la formación de **19**. Una vez consumido todo el anión carboranil-litio, el oxígeno fenolato atacará al segundo equivalente de  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ , dando lugar al fosfito intermedio que evoluciona para dar el compuesto **25**, de forma similar a lo que ocurría con la obtención del compuesto **24**. Al igual que en el caso de **24**, el compuesto **25** se obtiene como una mezcla racémica.

Al igual que en el caso de **24**, también fue posible estudiar la estructura cristalina de **25**, lo que confirmó la estructura propuesta de forma inequívoca. Una vista de su estructura cristalina se muestra en la figura 4.10.



**Figura 4.10.** Estructura cristalina de **25**.

El resto de los análisis realizados confirma la misma estructura. Tal como se había comentado para el compuesto **24**, la presencia de las bandas  $\nu(\text{O-H})$  ( $3387\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{N-H})$  ( $3147\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu(\text{P=O})$  ( $1167\text{ cm}^{-1}$ ) confirman la estructura del compuesto mediante espectroscopia de IR. Por otra parte, en disolución, la espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$  muestra dos señales, una a 30,2 ppm debida al grupo  $\text{P=O}$ , con un valor próximo al obtenido para el compuesto **24** (32,1 ppm), y otra a 9,3 ppm debido al grupo fosfina, con un valor próximo al obtenido para los derivados fosfina **18-23** (12,7-11,1 ppm).

## 4.2 Síntesis.

### 4.2.1 Síntesis de los precursores 1-8.

#### 4.2.1.1 C-formil-*o*-carborano 1:

El aldehído derivado de *o*-carborano, C-formil-*o*-carborano **1**, fue sintetizado siguiendo el método descrito por Kahl y colaboradores<sup>45</sup>:

En un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 250 mL, una de ellas provista de llave para gases y la otra de un septum, se introduce *orto-closo*-carborano (1,01 g; 7,00 mmol) y se pone bajo atmósfera inerte de argón realizando varios ciclos vacío/argón. Se añade éter etílico seco (95 mL) con una jeringa a través del septum, obteniéndose una disolución incolora. Se enfría la mezcla de reacción a -80 °C (se empleó un cryocool). Una vez fría, se le añade *n*-BuLi (4,80 mL; 7,70 mmol; 10 % de exceso) gota a gota con una jeringa a través del septum. La disolución adquiere una ligera turbidez debido a la precipitación del derivado litiado de carborano (1-Li-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>). La mezcla de reacción se agita durante 2,5 horas a esa misma temperatura. Una vez transcurrido ese tiempo, se añade formiato de metilo anhidro (1,50 mL; exceso) gota a gota con una jeringa a través del septum, observándose la desaparición de la turbidez. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas más. Se finaliza la reacción con la adición de ácido clorhídrico (4 %) (20 mL). Se retira el baño frío y se agita vigorosamente mientras se deja que la temperatura aumente gradualmente desde -80 °C hasta alcanzar la temperatura ambiente. Cuando la mezcla de reacción se encuentra a temperatura ambiente, se elimina el Et<sub>2</sub>O usando un rotavapor. Se añade agua destilada (30 mL) al crudo obtenido y se extrae con hexano (4x100 mL). Los extractos orgánicos se combinan, se tratan con sulfato sódico anhidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se filtran y se concentran a sequedad. **Rendimiento:** 93 % (1,12 g), sólido blanco.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 9,27 (s, 1H, HC=O); 4,04 (sa, 1H, C<sub>caja</sub>H); 2,80-1,59 (ma, 10H, BH). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 184,1 (HC=O); 74,3 (C<sub>caja</sub>-[HC=O]); 54,1 (C<sub>caja</sub>H). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -2,7 (2B); -9,6 (2B); -13,2 (2B); -13,7 (2B); -14,8 (2B). **IR** (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3067m ν(C<sub>caja</sub>-H), 2925d, 2589d, 2593mf ν(B-H), 1735mf ν(C=O), 1369d, 1209m, 1124f, 1016m, 720m, 698m, 674d. **MS** (EI, m/z): 171,1 (100 %) [M-H]<sup>+</sup>; 142,1 (23 %) [M-CHO]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 20,9; H 7,3. Calculado para C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>B<sub>10</sub>O: C 20,9; H 7,0.

#### 4.2.1.2 Síntesis de los iminofosforanos 2-8.

##### Síntesis de los precursores derivados de selenio.

###### Bis(2-nitrofenil) diselenuro:

Para llevar a cabo esta reacción, es necesaria la síntesis *in situ* del diselenuro de sodio.

En un matraz de fondo redondo de 500 mL y 3 bocas, cargado con dimetilformamida comercial (99.99 %) (140 mL) y provisto de agitación magnética y un refrigerante, se introduce, bajo atmósfera inerte de nitrógeno, sodio (2,29 g; 99,56 mmol) y selenio elemental (7,89 g; 99,87 mmol; ligero exceso). La mezcla de reacción se agita vigorosamente y se calienta hasta alcanzar los 110 °C, momento en el cual reacciona con bastante violencia y la disolución se vuelve morada. Se mantiene entre 110 °C y 120 °C durante una hora. Transcurrida esa hora, se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y se le añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de bromo-nitrobenceno (22,75 g; 112,62 mmol; 10 % exceso) en DMF (20 mL), gota a gota. La disolución se vuelve verdosa. Se calienta a 80 °C durante 2 horas y luego se deja durante otras 10 horas con agitación vigorosa a temperatura ambiente. Después de este tiempo, se filtra y se lava con Et<sub>2</sub>O el sólido hasta que sea incoloro el filtrado. Una vez filtrado se introduce el sólido obtenido en el cartucho de un Soxhlet y se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtiene una disolución anaranjada que se concentra a sequedad. **Rendimiento:** 69 % (15,53 g), sólido amarillo.

**RMN de <sup>1</sup>H** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 8,37 (dd, 2H); 7,89 (dd, 2H); 7,46 (m, 4H). **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1586m, 1566m, 1501f v(NO<sub>2</sub>)<sub>asim</sub>, 1448m, 1330f v(NO<sub>2</sub>)<sub>sim</sub>, 1305m, 1102m, 1032m, 854d, 780d, 728d. **MS** (EI, m/z): 403,7 (49 %) [M+H]<sup>+</sup>; 201,7 (94 %) [M<sub>1/2</sub>]<sup>+</sup>; 185,7 (100 %) [M<sub>1/2</sub>-O]<sup>+</sup>; 155,7 (57 %) [M<sub>1/2</sub>-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 105,8 (96 %) [M<sub>1/2</sub>-Se-O]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 35,1; H 2,0; N 7,1. Calculado para **C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>**: C 35,8; H 2,0; N 7,0.

###### 2-nitrofenil metil selenuro:

Se llevó a cabo la síntesis de **2-nitrofenil metil selenuro** siguiendo el proceso descrito en la bibliografía para la obtención de metil fenil selenuro<sup>139</sup>:

Un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 250 mL, provisto de llave de gases en una de las bocas y septum en la otra, se carga con bis(2-nitrofenil) diselenuro (6,00 g; 14,93 mmol) y se pone bajo atmósfera inerte de argón. Se añade etanol absoluto (90 mL), generándose una suspensión amarillo-verdosa. Se le añade borohidruro sódico (NaBH<sub>4</sub>) (1,24 g; 32,78 mmol; 10 % exceso) que reacciona rápida y efervescentemente, produciendo un cambio de color de la suspensión a color castaño.

Después de 30 minutos se le añade, gota a gota, con una jeringa, yoduro de metilo (MeI) (2,40 mL; 5,47 g; 38,55 mmol; 20 % exceso apróx. con respecto al  $\text{NaBH}_4$ ) observándose, nuevamente, un cambio de color. Se deja la disolución amarilla resultante bajo agitación durante toda la noche (14 horas). Se finaliza la reacción con la adición de agua (60 mL), observándose la precipitación de un sólido amarillo. Se le añade  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 mL) hasta disolver el sólido formado y se introduce la mezcla en un embudo de extracción. La fase acuosa se extrae con  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x60 mL). Los extractos orgánicos se combinan, se extraen con agua (3x40 mL) y se tratan con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. Una vez filtrado se concentra a sequedad. **Rendimiento:** 93 % (6,02 g), sólido verdoso.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,31 (dd, 1H); 7,53 (m, 2H); 7,32 (m, 1H); 2,32 (s, 3H, Se $\text{CH}_3$ ). **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1590m, 1564m, 1501f  $\text{v}(\text{NO}_2)_a$ , 1449m, 1333f  $\text{v}(\text{NO}_2)_s$ , 1308f, 1097m, 1037m, 780d, 724f. **MS** (EI, m/z): 216,7 (55 %)  $[\text{M}]^+$ ; 201,7 (21 %)  $[\text{M-Me}]^+$ ; 105,8 (100 %)  $[\text{M-SeMe-O}]^+$ .

#### **Bis(2-aminofenil) diselenuro:**

Se llevó a cabo la síntesis de bis(2-aminofenil) diselenuro siguiendo un proceso ya descrito en la bibliografía<sup>137</sup>.

Un matraz de fondo redondo de 250 mL de 2 bocas, provisto de refrigerante con llave de gases en una de las bocas y septum en la otra, se carga con bis(2-nitrofenil) diselenuro (6,00 g; 14,92 mmol) y se pone bajo atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ . Se disuelve el contenido del balón en iso-propanol (i-PrOH) comercial (100 mL), se le añade Niquel Raney (3 mL de suspensión de Ni en agua) y se calienta a 95 °C. Se añade, entonces, hidrazina monohidrato (6,00 mL; 6,19 g; 124,69 mmol; exceso), gota a gota, observándose el desprendimiento de gas ( $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$ ). Se refluye y agita la mezcla de reacción durante 3 horas. Se deja enfriar y se le añade otra fracción de Ni Raney (1,5 mL). Se refluye durante otras 2 horas. Una vez finalizada, se filtra la mezcla de reacción aún caliente sobre Celita, lavando con porciones frescas de i-PrOH. El filtrado se concentra a sequedad y el residuo obtenido se recrystaliza de EtOH. **Rendimiento:** 60 % (3,06 g), sólido cristalino de color rojo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,34 (dd, 2H); 7,14 (m, 2H); 6,72 (dd, 2H); 6,56 (m, 2H); 4,21 (sa, 4H,  $\text{NH}_2$ ). **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3416f, 3327m  $\text{v}(\text{NH}_2)$ , 1609mf, 1512m, 1474mf, 1442f, 1331m, 1308f, 1254m, 1161m, 1018m, 748mf. **MS** (EI, m/z): 343,7 (70 %)  $[\text{M}]^+$ ; 171,6 (100 %)  $[\text{M}_{1/2}]^+$ ; 90,8 (94 %)  $[\text{M}_{1/2}\text{-Se}]^+$ . **AE** (%): C 41,6; H 3,5; N 8,1. Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}_2$ : C 42,1; H 3,5; N 8,2.

### ***o*-(metilseleno) anilina:**

La síntesis de ***o*-(metilseleno) anilina** se llevó a cabo a partir de **2-nitrofenil metil selenuro** (4,55 g; 21,06 mmol), Ni Raney (3 mL de suspensión de Ni en agua) e hidrazina monohidrato (4,50 mL; 4,64 g; 92,77 mmoles; exceso), siguiendo un proceso similar al descrito anteriormente para la síntesis de **bis(2-aminofenil) diselenuro**, con la única diferencia de que se empleó metanol como disolvente.

**Rendimiento:** 73 % (2,00 mL; 2,87 g; 1,43 g/mL a 25 °C), líquido viscoso de color marrón pálido.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm)<sup>138</sup>: 7,54 (dd, 1H); 7,16 (m, 1H); 6,74 (m, 2H); 4,19 (sa, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 2,25 (s, 3H,  $\text{SeCH}_3$ ).

### **Síntesis de los precursores con grupo tosilo.**

#### **N-tosil-1,2-diaminobenceno:**

La síntesis de **N-tosil-1,2-diaminobenceno** se llevó a cabo siguiendo un proceso ya descrito en la bibliografía<sup>140</sup>.

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se carga 1,2-fenilendiamina (5,00 g; 46,25 mmol) y se le añade piridina (30 mL), obteniéndose una disolución incolora. Se enfría el balón externamente con un baño de hielo/ $\text{H}_2\text{O}$ /sal (-20 °C) y, utilizando un embudo de presión compensada, se le añade una disolución de cloruro de *p*-toluensulfonilo (9,02 g; 47,31 mmol; ligero exceso) en piridina (30 mL) muy lentamente (gota a gota). Finalizada la adición, se agita la mezcla de reacción durante dos horas. Una vez transcurrido ese tiempo, se añade agua fría (60 mL) sobre la mezcla de reacción. Se detiene la agitación y, por decantación, se separa el sobrenadante de un aceite rojizo que se deposita en el fondo del matraz. Se transfiere el aceite a un vaso de precipitados de 1 L y se le añade abundante agua destilada hasta que se observa la aparición de un sólido. Se recristaliza el sólido obtenido de una mezcla de EtOH/agua (1:1), dando lugar a un sólido beige que se aísla por filtración, se lava con agua y se seca a vacío. **Rendimiento:** 71 % (8,46 g), sólido esponjoso de color beige.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,63 (d, 2H); 7,23 (d, 2H); 7,02 (m, 1H); 6,83 (m, 1H); 6,55 (m, 2H); 4,67 (sa, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 2,40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3482m, 3486m, 3387m, 3216m, 3086d, 3046d, 2922d, 2868d, 2802d, 1623m, 1598d, 1499m, 1464m, 1408m, 1385d, 1324f  $\text{v}(\text{SO}_2)_a$ , 1307m, 1292d, 1215d, 1186d, 1153f  $\text{v}(\text{SO}_2)_s$ , 1120d, 1093m, 1033d, 1019d, 946d, 918d, 841d, 814m, 752m, 726d, 706d, 674m, 561m, 549m, 535d, 474d. **MS** (EI, m/z): 262,6 (20 %)  $[\text{M}]^+$ ; 154,7 (5 %)

$[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]^+$ ; 106,6 (100 %)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]^+$ . **AE (%)**: C 58,6; H 5,8; N 10,4; S 12,4. Calculado para **C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S**: C 59,5; H 5,4; N 10,7; S 12,2.

A continuación se detallará la síntesis del iminofosforano 2-metoxifeniliminotrifetilfosforano **2**, habiéndose obtenido los demás (**3-8**) en condiciones de reacción similares.

## 2:

En un matraz de fondo redondo de 250 mL de 2 bocas, provisto de refrigerante con llave de gases en una de las bocas y septum en la otra, se carga dibromotrifetilfosfina ( $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$ ) (5,10 g; 12,08 mmol; exceso) y se pone bajo atmósfera inerte de argón. Se le añade tolueno (120 mL), *o*-anisidina (1,30 mL; 1,42 g; 11,53 mmol) y trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) (3,40 mL; 2,47 g; 24,39 mmol; exceso) quedando una suspensión amarilla. La mezcla de reacción se refluje durante toda la noche (14 horas). Una vez concluido el reflujo (la mezcla de reacción presenta un color amarillo ligeramente más oscuro), se deja enfriar y se separa la sal formada (bromuro de trietilamonio,  $\text{Et}_3\text{NHBr}$ ) por filtración. El filtrado se concentra a vacío usando un rotavapor. El sólido obtenido se recrystaliza en una mezcla de acetato de etilo/hexano (1:1). El sólido se aísla por filtración, se lava con éter etílico y se seca a vacío. **Rendimiento**: 88 % (3,87 g), sólido cristalino amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,76 (m, 6H, *o*- $\text{PPh}_3$ ); 7,47 (m, 3H, *p*- $\text{PPh}_3$ ); 7,42 (m, 6H, *m*- $\text{PPh}_3$ ); 6,85 (m, 1H); 6,72 (m, 1H); 6,67 (m, 2H); 3,51 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 1,4. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3049m, 1587f, 1495mf, 1452f, 1437f, 1350mf  $\text{v}(\text{P}=\text{N})$ , 1227f, 1120f, 1105mf, 1024f, 739f, 716mf, 698f, 561f, 527mf, 513f. **MS** (EI,  $m/z$ ): 382,9 (8 %)  $[\text{M}]^+$ ; 261,0 (72 %)  $[\text{PPh}_3-\text{H}]^+$ ; 196,0 (61 %)  $[\text{N}=\text{PPh}_2-\text{H}]^+$ ; 182,9 (100 %)  $[\text{PPh}_2-\text{H}]^+$ . **AE (%)**: C 78,0; H 5,9; N 3,6. Calculado para **C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>NOP**: C 78,3; H 5,8; N 3,7.

## 3:

El iminofosforano **3** se obtuvo a partir de 2-aminofenol (1,56 g; 14,29 mmol),  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  (6,20 g; 14,69 mmol; exceso) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (4,20 mL; 3,05 g; 30,13 mmol; exceso).

**Purificación**: Recrystalización de una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (1:1).

**Rendimiento**: 70 % (3,70 g), sólido cristalino amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,72 (m, 6H, *o*- $\text{PPh}_3$ ); 7,54 (m, 3H, *p*- $\text{PPh}_3$ ); 7,46 (m, 6H, *m*- $\text{PPh}_3$ ); 6,87 (m, 1H); 6,62 (m, 1H); 6,40 (m, 2H). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 6,7. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3055d, 1568m, 1489mf, 1439f,



1394f, 1321f v(P=N), 1250f, 1111mf, 1040m, 1013f, 739f, 719f, 694f, 546f, 526f. **MS** (EI, m/z): 368,9 (8 %) [M]<sup>+</sup>; 261,0 (74 %) [PPh<sub>3</sub>-H]<sup>+</sup>; 182,9 (100 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 77,2; H 5,5; N 3,8. Calculado para **C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>NOP**: C 78,0; H 5,5; N 3,8.

#### 4:

El iminofosforano **4** se obtuvo a partir de 2-(metilmercapto)-anilina (3,90 mL; 4,33 g; 31,12 mmol; exceso), Ph<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub> (13,09 g; 31,01 mmol) y Et<sub>3</sub>N (9,10 mL; 6,61 g; 65,29 mmol; 5 % exceso).

**Purificación:** Recristalización de una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (1:1).

**Rendimiento:** 83 % (10,26 g), sólido cristalino amarillo.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,84 (m, 6H, *o*-PPh<sub>3</sub>); 7,47 (m, 9H, *m,p*-PPh<sub>3</sub>); 7,01 (m, 1H); 6,71 (m, 2H); 6,39 (m, 1H); 2,44 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 0,3. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3047m, 1570m, 1481m, 1468mf, 1433mf, 1332mf v(P=N), 1286m, 1184m, 1107f, 1068m, 1043m, 1018f, 999m, 739m, 717f v(C-S), 698f, 690f, 590m, 526f. **MS** (EI, m/z): 398,9 (19 %) [M]<sup>+</sup>; 366,1 (45 %) [M-SH]<sup>+</sup>; 306,0 (52 %) [M-Ph-Me]<sup>+</sup>; 261,1 (77 %) [PPh<sub>3</sub>-H]<sup>+</sup>; 182,9 (100 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 74,7; H 5,6; N 3,6; S 8,1. Calculado para **C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>NPS**: C 75,2; H 5,6; N 3,5; S 8,0.

#### 5:

El iminofosforano **5** se obtuvo a partir de disulfuro de 2-amino-fenilo (2,30 g; 9,26 mmol), Ph<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub> (8,20 g; 19,43 mmol; 5 % exceso) y Et<sub>3</sub>N (5,40 mL; 3,92 g; 38,76 mmol).

**Purificación:** Recristalización de una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (1:1).

**Rendimiento:** 96 % (6,81 g), sólido color crema.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,85 (m, 12H, *o*-PPh<sub>3</sub>); 7,49 (m, 18H, *m,p*-PPh<sub>3</sub>); 7,38 (m, 2H); 6,70 (m, 2H); 6,58 (m, 2H); 6,41 (m, 2H). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 0,8. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3051d, 1570m, 1463mf, 1434f, 1344f v(P=N), 1288m, 1109f, 1035m, 1018m, 744m, 719f v(C-S), 694f, 526f. **MS** (EI, m/z): 767,4 (3 %) [M-H]<sup>+</sup>; 383,8 (28 %) [M<sub>1/2</sub>]<sup>+</sup>; 307,7 (95 %) [M<sub>1/2</sub>-Ph]<sup>+</sup>; 261,8 (36 %) [PPh<sub>3</sub>-H]<sup>+</sup>; 182,8 (100 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 69,4; H 4,9; N 3,3; S 7,1. Calculado para **C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**: C 68,9; H 4,7; N 3,3; S 7,5.

## 6:

El iminofosforano **6** se obtuvo a partir de *o*-(metilseleno) anilina (2,00 mL; 2,87 g; 15,43 mmol),  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  (6,50 g; 15,40 mmol) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (4,30 mL; 3,12 g; 30,85 mmol; exceso).

**Purificación:** El residuo aceitoso obtenido tras la elaboración se somete a vacío, convirtiéndose en una espuma sólida. Al añadir  $\text{Et}_2\text{O}$  sobre la espuma se obtuvo un sólido marrón que se aisló por filtración.

**Rendimiento:** 77 % (4,51 g), sólido marrón.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,84 (m, 6H, *o*- $\text{PPh}_3$ ); 7,52 (m, 3H, *p*- $\text{PPh}_3$ ); 7,45 (m, 6H, *m*- $\text{PPh}_3$ ); 7,09 (dd, 1H); 6,72 (m, 2H); 6,38 (m, 1H); 2,24 (s, 3H,  $\text{SeCH}_3$ , satélites de  $^{77}\text{Se}$ ,  $^2J_{\text{Se-H}}=12$  Hz). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -0,3. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1568m, 1482m, 1463mf, 1433f, 1328mf  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , 1286m, 1107f, 1066m, 1032m, 1016f, 741m, 715f, 690f, 588m, 528mf, 505m. **MS** (EI,  $m/z$ ): 447,0 (94 %)  $[\text{M}]^+$ ; 431,9 (14 %)  $[\text{M}-\text{Me}]^+$ ; 366,0 (93 %)  $[\text{M}-\text{SeMe}]^+$ ; 261,8 (91 %)  $[\text{PPh}_3]^+$ ; 182,8 (100 %)  $[\text{PPh}_2\text{-H}]^+$ . **AE** (%): C 67,9; H 5,0; N 3,2. Calculado para  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{NPSe}$ : C 67,3; H 5,0; N 3,1.

## 7:

El iminofosforano **7** se obtuvo a partir de diselenuro de 2-amino-fenilo (2,50 g; 7,30 mmol),  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  (6,80 g; 16,11 mmol; 10 % de exceso) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (4,50 mL; 3,27 g; 32,29 mmol; exceso).

**Purificación:** Recristalización de una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (1:1).

**Rendimiento:** 45 % (2,82 g), sólido castaño pálido.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,87 (m, 12H, *o*- $\text{PPh}_3$ ); 7,50 (m, 20H: 18H *m,p*- $\text{PPh}_3$  + 2H); 6,76 (m, 2H); 6,57 (m, 2H); 6,37 (m, 2H). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 0,7. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1569d, 1460f, 1434m, 1340m  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , 1107m, 1056d, 1015m, 745m, 717m, 694m, 526m. **MS** (EI,  $m/z$ ): 860,5 (33 %)  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ; 431,7 (72 %)  $[\text{M}_{1/2}]^+$ ; 349,8 (72 %)  $[\text{M}_{1/2}-\text{Se}]^+$ ; 273,8 (66 %)  $[\text{M}_{1/2}-\text{Se-Ph}]^+$ ; 182,8 (100 %)  $[\text{PPh}_2\text{-H}]^+$ . **AE** (%): C 65,7; H 4,6; N 3,2. Calculado para  $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2\text{Se}_2$ : C 66,8; H 4,4; N 3,2.

**8:**

El iminofosforano **8** se obtuvo a partir de N-tosil-1,2-diaminobenceno (4,00 g; 15,25 mmol),  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  (7,00 g, 16,58 mmol; 10 % exceso) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (4,62 mL; 3,36 g; 33,19 mmoles; 10 % exceso).

**Purificación:** Recristalización de una mezcla de AcOEt/hexano (1:1).

**Rendimiento:** 58 % (4,59 g), sólido marrón.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,58 (m, 19H: 15H *o,p,m*- $\text{PPh}_3$  + 4H  $\text{SO}_2\text{PhMe}$ ); 7,00 (m, 2H); 6,58 (m, 2H); 6,21 (d, 1H, *NH*); 2,27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 6,9. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3182d, 3059d, 1593m, 1483mf, 1437f, 1400m, 1346mf  $\text{v}(\text{SO}_2)_a + \text{v}(\text{P}=\text{N})$ , 1167mf  $\text{v}(\text{SO}_2)_s$ , 1115f, 1047m, 1020m, 914d, 814d, 743f, 721f, 694f, 559f, 542f, 527f. **MS** (EI,  $m/z$ ): 522,0 (13 %)  $[\text{M}]^+$ ; 367,2 (100 %)  $[\text{M}-\text{SO}_2\text{PhMe}]^+$ ; 277,2 (26 %)  $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}]^+$ ; 262,1 (8 %)  $[\text{PPh}_3]^+$ ; 182,9 (44 %)  $[\text{PPh}_2\text{-H}]^+$ . **AE** (%): C 70,2; H 5,3; N 5,2; S 5,9. Calculado para  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ : C 71,2; H 5,2; N 5,4; S 6,1.

#### 4.2.2 Síntesis de las bases de Schiff 9-15.

A continuación se detallará la síntesis de la base de Schiff **9**, habiéndose obtenido las demás (**10-15**) en condiciones de reacción similares:

**9:**

En un matraz de fondo redondo de una boca de 100 mL, provisto de un refrigerante, se disuelven C-formil-carborano **1** (0,50 g; 2,91 mmol) y 2-metoxifeniliminotrifetilfosforano **2** (1,17 g; 3,05 mmol) en cloroformo comercial (60 mL). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 16 horas sin observarse cambio alguno en su coloración ocre durante el proceso. Una vez concluido el reflujo, la disolución se concentra a sequedad obteniéndose un aceite anaranjado. El crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna utilizando una mezcla de acetato de etilo/hexano (1:4) como fase móvil. **Rendimiento:** 94 % (0,75 g), sólido amarillo pálido.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,00 (s, 1H,  $\text{HC}=\text{N}$ ); 7,23 (m, 1H); 6,94 (m, 3H); 4,51 (sa, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 3,84 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,00-1,50 (ma, 10H, *BH*). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 153,7 ( $\text{HC}=\text{N}$ ); 151,9 (C); 136,6 (C); 128,5 (CH); 123,1 (CH); 121,0 (CH); 111,9 (CH); 73,1 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{-}[\text{HC}=\text{N}]$ ); 56,2 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 55,8 ( $\text{OCH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -2,1; -3,3; -9,0; -10,8; -12,8. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3071m  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}\text{-H})$ , 2595mf  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1634m  $\text{v}(\text{C}=\text{N})$ , 1589m, 1495f, 1468m, 1254f, 1117m, 1026m, 750f. **MS** (EI,  $m/z$ ): 277,2 (57 %)  $[\text{M}]^+$ ; 262,1 (6 %)  $[\text{M}-\text{Me}]^+$ ; 246,1 (6 %)  $[\text{M}-$

OMe]<sup>+</sup>; 134,0 (100 %) [M-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 43,0; H 7,0; N 4,9. Calculado para **C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>B<sub>10</sub>NO**: C 43,3; H 6,9; N 5,0.

#### 10:

La base de Schiff **10** se obtuvo a partir de **3** (1,63 g; 4,42 mmol) y **1** (0,75 g; 4,36 mmol).

**Purificación:** Cromatografía en columna utilizando una mezcla de AcOEt/hexano (1:4) como fase móvil.

**Rendimiento:** 99 % (1,14 g), sólido cristalino amarillo pálido.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 8,01 (s, 1H, **HC=N**); 7,26 (t, 1H); 7,12 (d, 1H); 7,00 (d, 1H); 6,89 (t, 1H); 6,50 (s, 1H, **OH**, intercambiable D<sub>2</sub>O); 4,29 (sa, 1H, C<sub>caja</sub>**H**); 3,00-1,50 (ma, 10H, **BH**). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 152,2 (C); 149,5 (**HC=N**); 131,7 (C); 131,4 (CH); 120,5 (CH); 116,5 (CH); 116,2 (CH); 72,6 (C<sub>caja</sub>-[**HC=N**]); 56,7 (C<sub>caja</sub>**H**). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -2,8; -3,9; -9,8; -12,1; -13,6. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3470m v(O-H), 3057d v(C<sub>caja</sub>-H), 2590mf v(B-H), 1634m v(C=N), 1589m, 1487f, 1357m, 1215f, 1018m, 748m. **MS** (EI, m/z): 263,2 (56 %) [M]<sup>+</sup>; 121,1 (100 %) [M-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 41,1; H 6,7; N 5,2. Calculado para **C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>B<sub>10</sub>NO**: C 41,0; H 6,5; N 5,3.

#### 11:

La base de Schiff **11** se obtuvo a partir de **4** (1,29 g; 3,23 mmol) y **1** (0,56 g; 3,26 mmol).

**Purificación:** Cromatografía en columna empleando una mezcla de AcOEt/hexano (1:9) como fase móvil.

**Rendimiento:** 99 % (0,94 g), sólido cristalino amarillo.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,78 (s, 1H, **HC=N**); 7,29 (m, 1H); 7,21 (dd, 1H); 7,15 (m, 1H); 6,85 (dd, 1H); 4,56 (sa, 1H, C<sub>caja</sub>**H**); 2,46 (s, 3H, **SCH<sub>3</sub>**); 3,20-1,60 (ma, 10H, **BH**). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 152,3 (**HC=N**); 144,7 (C); 134,6 (C); 128,3 (CH); 125,1 (CH); 124,7 (CH); 117,2 (CH); 72,6 (C<sub>caja</sub>-[**HC=N**]); 56,6 (C<sub>caja</sub>**H**); 14,5 (**SCH<sub>3</sub>**). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -3,1; -4,2; -10,0; -11,8; -13,9. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3067m v(C<sub>caja</sub>-H), 2635f, 2589mf, 2565mf v(B-H), 1634m v(C=N), 1468m, 1438m, 1124m, 1070m, 1016m, 750m, 725m. **MS** (EI, m/z): 293,0 (34 %) [M]<sup>+</sup>; 149,9 (100 %) [M-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 40,9; H 6,8; N 4,4; S 10,5. Calculado para **C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>B<sub>10</sub>NS**: C 40,9; H 6,5; N 4,8; S 10,9.

## 12:

La base de Schiff **12** se obtuvo a partir de **5** (1,12 g; 1,46 mmol) y **1** (0,50 g; 2,91 mmol).

**Purificación:** Cromatografía en columna utilizando una mezcla de AcOEt/hexano (1:4) como fase móvil.

**Rendimiento:** 89 % (0,72 g), sólido blanco.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,83 (s, 2H,  $\text{HC}=\text{N}$ ); 7,56 (m, 2H); 7,23 (m, 4H); 6,92 (m, 2H); 4,51 (sa, 2H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 3,20-1,30 (ma, 20H,  $\text{BH}$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 152,9 (2  $\text{HC}=\text{N}$ ); 145,2 (2 C); 132,1 (2 C); 128,8 (2 CH); 127,7 (2 CH); 127,0 (2 CH); 117,4 (2 CH); 72,5 (2  $\text{C}_{\text{caja}}\text{--}[\text{HC}=\text{N}]$ ); 56,5 (2  $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -3,0; -4,1; -9,9; -11,9; -13,9. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3062m  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}\text{--H})$ , 2592mf  $\text{v}(\text{B--H})$ , 1639m  $\text{v}(\text{C}=\text{N})$ , 1576m, 1462m, 1340d, 1197d, 1160m, 1126m, 1036m, 756m, 724m. **MS** (EI,  $m/z$ ): 557,5 (2 %)  $[\text{M}]^+$ ; 278,1 (100 %)  $[\text{M}_{1/2}]^+$ ; 136,0 (97 %)  $[\text{M}_{1/2}\text{--C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^+$ . **AE** (%): C 39,1; H 5,8; N 5,1; S 11,7. Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ : C 38,8; H 5,8; N 5,0; S 11,5.

## 13:

La base de Schiff **13** se obtuvo a partir de **6** (1,30 g; 2,91 mmol) y **1** (0,50 g; 2,91 mmol).

**Purificación:** Cromatografía en columna utilizando una mezcla de AcOEt/hexano (1:4) como fase móvil.

**Rendimiento:** 99 % (0,98 g), sólido cristalino amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,76 (s, 1H,  $\text{HC}=\text{N}$ ); 7,27 (m, 2H); 7,17 (m, 1H); 6,84 (dd, 1H); 4,52 (sa, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 2,28 (s, 3H,  $\text{SeCH}_3$ ); 3,20-1,60 (ma, 20H,  $\text{BH}$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 152,1 ( $\text{HC}=\text{N}$ ); 145,8 (C); 130,4 (C); 128,6 (CH); 127,6 (CH); 126,1 (CH); 117,1 (CH); 72,6 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{--}[\text{HC}=\text{N}]$ ); 56,6 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 5,2 ( $\text{SeCH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -1,9; -3,0; -8,9; -10,7; -12,8. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3068m  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}\text{--H})$ , 2622f, 2587mf, 2566mf  $\text{v}(\text{B--H})$ , 1634m  $\text{v}(\text{C}=\text{N})$ , 1574d, 1466m, 1427m, 1263m, 1123m, 1067m, 1035m, 1026m, 803m, 752m, 722m. **MS** (EI,  $m/z$ ): 341,2 (43 %)  $[\text{M}]^+$ ; 325,2 (7 %)  $[\text{M--Me}]^+$ ; 246,2 (64 %)  $[\text{M--SeMe}]^+$ ; 198,0 (100 %)  $[\text{M--C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^+$ . **AE** (%): C 36,0; H 5,8; N 4,1. Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{NSe}$ : C 35,3; H 5,6; N 4,1.

#### 14:

La base de Schiff **14** se obtuvo a partir de **7** (1,25 g; 1,45 mmol) y **1** (0,50 g; 2,91 mmol).

**Purificación:** Cromatografía en columna utilizando una mezcla de AcOEt/hexano (1:4) como fase móvil.

**Rendimiento:** 75 % (0,71 g), sólido amarillo pálido.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,88 (s, 2H,  $\text{HC}=\text{N}$ ); 7,61 (d, 2H); 7,25 (m, 4H); 6,97 (d, 2H); 4,52 (sa, 2H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 3,20-1,60 (ma, 20H,  $\text{BH}$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 152,4 (2  $\text{HC}=\text{N}$ ); 145,6 (2 C); 130,2 (2 CH); 129,4 (2 CH); 128,1 (2 CH); 127,8 (2 C); 117,0 (2 CH); 72,5 (2  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-[HC=N]}$ ); 56,6 (2  $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -1,8; -2,6; -8,8; -10,7; -12,7. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3061m  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}\text{-H})$ , 2589mf  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1638m  $\text{v}(\text{C}=\text{N})$ , 1459m, 1262m, 1093m, 1065m, 1044m, 1028m, 1015m, 803m, 755m, 722m. **MS** (EI,  $m/z$ ): 324,8 (13 %)  $[\text{M}_{1/2}]^+$ ; 184,4 (100 %)  $[\text{M}_{1/2}\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^+$ . **AE** (%): C 33,4; H 4,8; N 4,1. Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{Se}_2$ : C 33,2; H 5,0; N 4,3.

#### 15:

La base de Schiff **15** se obtuvo a partir de **8** (2,00 g; 3,83 mmol) y **1** (0,66 g; 3,84 mmol).

**Purificación:** Cromatografía en columna utilizando una mezcla de AcOEt/hexano (1,5:8,5) como fase móvil.

**Rendimiento:** 75 % (1,19 g), sólido cristalino amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,70 (s, 1H,  $\text{HC}=\text{N}$ ); 7,66 (dd, 1H); 7,57 (d, 2H); 7,36 (sa, 1H,  $\text{NH}$ ); 7,31 (m, 1H); 7,19 (d, 2H); 7,10 (m, 1H); 6,91 (dd, 1H); 4,22 (sa, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 2,38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,20-1,60 (ma, 10H,  $\text{BH}$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 152,2 ( $\text{HC}=\text{N}$ ); 144,2 (C); 137,0 (C); 136,2 (C); 132,6 (C); 130,0 (CH); 129,7 (2 CH); 126,9 (2 CH); 125,6 (CH); 122,5 (CH); 117,2 (CH); 72,2 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{-[HC=N]}$ ); 56,7 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 21,5 ( $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -1,8; -8,8; -11,2; -12,7; -13,7. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3281m  $\text{v}(\text{N-H})$ , 3072m  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}\text{-H})$ , 2590mf  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1634d  $\text{v}(\text{C}=\text{N})$ , 1491m, 1393m, 1342m  $\text{v}(\text{SO}_2)_a$ , 1325m, 1261m, 1169mf  $\text{v}(\text{SO}_2)_s$ , 1094f, 1018m, 914d, 812f, 758m, 721m, 683m, 573m, 538m. **MS** (EI,  $m/z$ ): 415,8 (1 %)  $[\text{M}]^+$ ; 262,1 (100 %)  $[\text{M-SO}_2\text{PhMe}]^+$ ; 154,8 (17 %)  $[\text{SO}_2\text{PhMe}]^+$ . **AE** (%): C 45,6; H 5,9; N 6,4; S 7,2. Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ : C 46,1; H 5,8; N 6,7; S 7,7.

#### 4.2.2.1 Síntesis del derivado *nido-11*.

El derivado *nido-11* se obtuvo con un simple tratamiento a reflujo (10 h) en metanol seco (25 mL) del compuesto **11** (0,20 g; 0,69 mmol). Una vez terminada la reacción, se elimina el disolvente a vacío. **Rendimiento:** 96 % (0,19 g), sólido naranja.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 10,70 (sa, 1H, *NH*); 8,40 (d, 1H, *HC=N*,  $^3J_{\text{H-H}}=16$  Hz); 7,65 (m, 1H); 7,48 (m, 2H); 7,35 (m, 1H); 2,52 (s, 3H, *SCH*<sub>3</sub>); 2,42 (sa, 1H, *C*<sub>caja</sub>*H*); -2,27 (sa, 1H, *BHB*). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -5,2; -5,7; -11,3; -12,7; -17,8; -24,0; -29,1; -31,3. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3423d, 3197d  $\text{v}(\text{N-H})$ , 2927d  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}\text{-H})$ , 2545mf  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1637f  $\text{v}(\text{C=N})$ , 1585m, 1475d, 1452d, 1435d, 1396d, 1385d, 1359d, 1322d, 1291m, 1211d, 1166m, 1064d, 1007m, 975d, 959d, 757m  $\text{v}(\text{C-S})$ . **MS** (EI,  $m/z$ ): 283,2 (32 %)  $[\text{M}]^+$ ; 267,1 (21 %)  $[\text{M-Me}]^+$ ; 139,0 (100 %)  $[\text{1-NH}_2\text{-2-SMe-Ph}]^+$ ; 124,0 (96 %)  $[\text{1-NH}_2\text{-2-S-Ph}]^+$ . **AE (%)**: C 42,1; H 7,3; N 4,7; S 10,7. Calculado para ***C*<sub>10</sub>*H*<sub>20</sub>*B*<sub>9</sub>*NS***: C 42,3; H 7,1; N 4,9; S 11,3.

#### 4.2.2.2 Síntesis de la amina **11A**.

Se llevó a cabo la síntesis de la amina **11A** reduciendo la base de Schiff **11**, siguiendo el protocolo descrito por Kahl y colaboradores<sup>45</sup>.

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelve **11** (1,07 g; 3,66 mmol) en una mezcla de THF y ácido acético (1:1) (50 mL) dando lugar a una disolución amarilla. Se enfría, externamente, con un baño de hielo/agua (0 °C) y se le añade, en pequeñas porciones, cianoborohidruro sódico ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ) (0,76 g; 12,1 mmol; exceso), observándose la pérdida de la coloración amarilla para dar lugar a una disolución incolora. Se retira el baño refrigerante y se agita a temperatura ambiente durante toda la noche (16 h). Se elimina el THF en un rotavapor y se neutraliza el ácido acético con una disolución saturada de bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ). Se le añade  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) y se introduce la mezcla en un embudo de extracción. Se lava la fase orgánica con agua (2x30 mL) y se trata, luego, con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna (20 %  $\text{AcOEt}$  en hexano). **Rendimiento:** cuantitativo (1,08 g), aceite incoloro que solidifica después de toda la noche en la nevera (5 °C).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,43 (dd, 1H); 7,21 (m, 1H); 6,79 (m, 1H); 6,65 (dd, 1H); 4,80 (sa, 1H, *NH*); 3,97 (s, 2H, *CH*<sub>2</sub>); 3,77 (sa, 1H, *C*<sub>caja</sub>*H*); 2,34 (s, 3H, *SCH*<sub>3</sub>); 3,10-1,50 (ma, 10H, *BH*). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 145,8 (C); 134,6 (CH); 129,6 (CH); 121,0 (C); 119,4 (CH); 110,0(CH); 75,4 (*C*<sub>caja</sub>-C); 58,4 (*C*<sub>caja</sub>H); 49,3 (*CH*<sub>2</sub>); 18,6 (*SCH*<sub>3</sub>). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -3,2; -6,1; -10,2; -



12,6; -14,1. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3366m  $\text{v}(\text{N-H})$ , 3067d  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}\text{-H})$ , 2923d, 2585mf  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1587f, 1504mf, 1454m, 1361d, 1322m, 1284m, 1266m, 1165m, 1112m, 1042m, 1018m, 750f, 725m. MS (EI,  $m/z$ ): 295,1 (100 %)  $[\text{M}]^+$ ; 280,0 (10 %)  $[\text{M-Me}]^+$ ; 247,0 (22 %)  $[\text{M-SMe}]^+$ ; 151,8 (93 %)  $[\text{M}-(1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})]^+$ ; 135,7 (62 %)  $[\text{M}-(1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})\text{-Me}]^+$ . AE (%): C 39,3; H 7,1; N 4,5; S 9,7. Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{B}_{10}\text{NS}$ : C 40,6; H 7,2; N 4,7; S 10,8.

### 4.2.2.3 Síntesis de los compuestos 16 y 17.

#### 16:

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se introduce **1** (0,93 g; 5,42 mmol; 2 eq.), **5** (2,08 g; 2,71 mmol; 1 eq.) y trifenilfosfina (0,71 g; 2,71 mmol; 1 eq.). Se disuelve el contenido del balón en tolueno comercial (60 mL) y se refluxe durante 16 horas. Durante el transcurso de la reacción no se observa cambio alguno en la coloración amarilla de la mezcla. Una vez finalizada, se deja enfriar y se elimina el disolvente en un rotavapor. Se purifica el crudo obtenido mediante cromatografía en columna utilizando una mezcla de AcOEt/hexano (1:4) como fase móvil. **Rendimiento:** 73 % (1,10 g), sólido castaño.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,97 (m, 1H); 7,85 (m, 1H); 7,53 (m, 1H); 7,46 (m, 1H); 4,75 (sa, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 3,20-1,70 (ma, 10H, BH). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 161,1 (C=N); 151,7 (C); 135,9 (C); 127,1 (CH); 126,6 (CH); 123,7 (CH); 121,6 (CH); 70,8 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{-C}$ ); 59,2 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -2,5; -3,2; -8,4; -10,4; -11,0; -12,8. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3071f  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}\text{-H})$ , 2594mf, 2575mf  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1504d  $\text{v}(\text{C=N})_{\text{tiazolínico}}$ , 1458m, 1433m, 1261m, 1153m, 1067m, 1016m, 804m, 754f, 725f. MS (EI,  $m/z$ ): 277,2 (100 %)  $[\text{M}]^+$ ; 135,9 (91 %)  $[\text{M}-(1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})]^+$ ; 124,0 (74 %)  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NS}]^+$ . AE (%): C 38,8; H 5,4; N 4,9; S 10,5. Calculado para  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{B}_{10}\text{NS}$ : C 39,0; H 5,5; N 5,1; S 11,6.

#### 17:

La síntesis de **17** se llevó a cabo a partir de **7** (1,14 g; 1,32 mmol; 1 eq.), **1** (0,45 g; 2,62 mmol; 2 eq.) y  $\text{PPh}_3$  (0,34 g; 1,32 mmol; 1 eq.), siguiendo un proceso similar al descrito para la obtención de **16**.

**Purificación:** Cromatografía en columna utilizando una mezcla de AcOEt/hexano (1:4) como fase móvil.

**Rendimiento:** 70 % (0,60 g), sólido naranja.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,12 (dd, 1H); 7,06 (m, 1H); 6,82 (m, 1H); 6,70 (dd, 1H); 5,89 (d, 1H,  $\text{HC-NH}$ ,  $^3J_{\text{H-H}}=4$  Hz); 4,74 (da, 1H,  $\text{NH}$ ); 4,27 (sa, 1H,



$C_{\text{caja}}H$ ); 3,20-1,00 (ma, 10H, BH). RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (125 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm): 145,8 (C); 127,1 (CH); 124,8 (CH); 121,7 (CH); 119,5 (C); 111,0 (CH); 81,6 ( $C_{\text{caja}}-C$ ); 62,7 (HC-NH); 61,9 ( $C_{\text{caja}}H$ ). RMN de  $^{11}B\{^1H\}$  (160 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm): -3,0; -4,5; -8,2; -9,0; -10,3; -12,7; -13,7. IR (KBr,  $v/cm^{-1}$ ): 3370m v(N-H), 3067d v( $C_{\text{caja}}-H$ ), 2572mf v(B-H), 1579d, 1513d, 1469m, 1436d, 1411d, 1330d, 1293d, 1260m, 1187d, 1087m, 1040d, 1017m, 924d, 747m, 719m, 692d, 560d. MS (EI, m/z): 326,0 (8 %)  $[M-H]^+$ ; 183,9 (100 %)  $[M-(1,2-C_2B_{10}H_{11})]^+$ . AE (%): C 33,3; H 5,4; N 4,1. Calculado para  $C_9H_{17}B_{10}NSe$ : C 33,1; H 5,3; N 4,3.

#### 4.2.2.3.1 Síntesis del derivado *nido*-16.

El compuesto *nido*-16 ha sido sintetizado, simplemente, por tratamiento a reflujo del compuesto **16** (10 mg; 36  $\mu$ mol) en metanol seco (5 mL). Se obtuvo un sólido cristalino por evaporación lenta del metanol de reacción. El sólido cristalino obtenido se aisló por decantación. Rendimiento: 93 % (9 mg; 34  $\mu$ mol).

RMN de  $^{11}B\{^1H\}$  (160 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm): -5,1; -7,7; -11,0; -15,3; -17,3; -21,9; -30,5; -32,9. IR (KBr,  $v/cm^{-1}$ ): 3538m v(N-H), 2527mf v(B-H), 1606d, 1584d, 1541m, 1443m, 1288d, 1252d, 1208d, 1159d, 1072d, 1004m, 761m.

#### 4.2.2.4 Síntesis de las imino-fosfinas 18-22 y del benzotiazol-fosfina 23.

A continuación se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para la síntesis de la imino-fosfina **18**, habiéndose obtenido **19**, **20**, **21** y **22** mediante procedimientos similares.

##### 18:

En un matraz Schlenk de 50 mL se introduce **9** (0,40g; 1,44mmol), se pone bajo atmósfera inerte de argón y se disuelve en  $Et_2O$  (30 mL) dando lugar a una disolución ocre que se enfría, externamente, a  $-78^\circ C$ . Se le añade, entonces, n-BuLi (1,6 M, 0,90 mL; 1,44 mmol) y se agita durante 2,5 horas pasando a ser una disolución rojiza. Una vez transcurrido ese tiempo, se le añade clorodifenilfosfina ( $Ph_2PCl$ ) (0,30 mL; 1,62 mmol; 10 % exceso) y se agita durante una hora a  $-78^\circ C$ . Se le retira después el baño y se deja la mezcla bajo agitación constante a temperatura ambiente durante 16 horas. Transcurrido ese tiempo la mezcla de reacción es una suspensión de color amarillo pálido (disolución amarilla con LiCl en suspensión). Se finaliza la reacción con la adición de agua (10 mL) (para disolver el LiCl formado e hidrolizar el exceso de  $Ph_2PCl$  empleado) y se introduce la mezcla en un embudo de extracción para separar las dos

fases formadas. Se lava la fase orgánica con agua (2x30 mL). Los extractos acuosos se combinan y se extraen con Et<sub>2</sub>O (2x30 mL). Los extractos orgánicos se combinan y se tratan con sulfato de magnesio anhidro (MgSO<sub>4</sub>). Se purifica el residuo obtenido por cromatografía en columna empleando una mezcla de AcOEt/hexano (1:9) como fase móvil. **Rendimiento:** 78 % (0,52 g), sólido amarillo.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 8,19 (d, 1H, HC=N, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub>=1 Hz); 7,81 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>); 7,45 (m, 6H, *m,p*-PPh<sub>2</sub>); 7,27 (m, 1H); 7,08 (dd, 1H); 7,00 (m, 2H); 3,87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3,10-1,60 (ma, 10H, BH). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 153,9 (d, HC=N, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>=7 Hz); 152,1 (C); 138,4 (C); 135,4 (d, 4C, *o*-PPh<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>=26 Hz); 132,2 (d, 2C, PPh<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>=13 Hz); 131,0 (s, 2C, *p*-PPh<sub>2</sub>); 128,6 (d, 4C, *m*-PPh<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>=10 Hz); 128,4 (CH); 122,6 (CH); 121,0 (CH); 112,2 (CH); 81,6 (d, 1C, C<sub>caja</sub>-PPh<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>=71 Hz); 80,7 (d, 1C, C<sub>caja</sub>-[HC=N], <sup>2</sup>J=15 Hz); 56,0 (OCH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -0,8; -2,2; -8,2; -10,4. **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 11,2. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 2578mf v(B-H), 1622d v(C=N), 1586m, 1493f, 1464f, 1435f, 1250mf, 1161m, 1119f, 1093f, 1073f, 1029f, 749mf, 692f, 493m. **MS** (EI, m/z): 461,0 (93 %) [M]<sup>+</sup>; 431,0 (10 %) [M-OMe]<sup>+</sup>; 384,0 (24 %) [M-Ph]<sup>+</sup>; 370,0 (39 %) [M-Ph-Me]<sup>+</sup>; 354,0 (22 %) [M-Ph-OMe]<sup>+</sup>; 328,0 (100 %) [M-(HC=N-Ph-OMe)]<sup>+</sup>; 182,9 (45 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>; 108,0 (12 %) [PPh]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 56,9; H 6,3; N 3,0. Calculado para C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NOP: C 57,2; H 6,1; N 3,0.

## 19:

En este caso, la reacción se llevó a cabo empleando 2 equivalentes de n-BuLi y 1 de clorodifenilfosfina (Ph<sub>2</sub>PCl). Así, la imino-fosfina **19** se obtuvo a partir de **10** (0,20 g; 0,76 mmol), n-BuLi 1,6 M (0,95 mL; 1,52 mmol; 2 eq.) y Ph<sub>2</sub>PCl (0,14 mL; 0,76 mmol; 1 eq.).

**Purificación:** Cromatografía en columna empleando una mezcla de acetato de etilo/hexano (1:9) como fase móvil.

**Rendimiento:** 60 % (0,20 g), sólido amarillo.

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 8,20 (d, 1H, HC=N, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub>=2 Hz); 7,73 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>); 7,44 (m, 6H, *m,p*-PPh<sub>2</sub>); 7,29 (m, 2H); 7,02 (dd, 1H); 6,93 (m, 1H); 6,71 (sa, 1H, OH, intercambiable D<sub>2</sub>O); 3,40-1,20 (ma, 10H, BH). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -0,8; -1,9; -8,3; -10,1; -12,5. **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 12,0. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3421d v(O-H), 3076d, 2960d, 2624m, 2579mf, 2565mf v(B-H), 1623md v(C=N), 1584d, 1479m, 1435d, 1352d, 1297m, 1249d, 1230m, 1148m, 1092m, 1067m, 1027m, 832d, 744m, 692m, 605d, 496d. **MS** (EI, m/z): 447,4 (100 %) [M]<sup>+</sup>; 370,4 (27 %) [M-Ph]<sup>+</sup>; 327,4 (35 %) [M-(HC=N-Ph-OH)]<sup>+</sup>; 261,3 (62 %) [M-PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>;

183,1 (44 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>; 108,0 (26 %) [PPh]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 55,7; H 6,1; N 2,9. Calculado para **C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>B<sub>10</sub>NOP**: C 56,4; H 5,9; N 3,1.

## 20:

La imino-fosfina **20** se obtuvo a partir de **11** (0,30 g; 1,02 mmol) n-BuLi 1,6 M (0,64 mL; 1,02 mmol) y Ph<sub>2</sub>PCl (0,21 mL; 1,13 mmol; 10 % exceso).

**Purificación:** Cromatografía en columna empleando una mezcla de AcOEt/hexano (1:9) como fase móvil.

**Rendimiento:** 66 % (0,32 g), sólido amarillo.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,96 (d, 1H, HC=N, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub>=2 Hz); 7,79 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>); 7,47 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>); 7,43 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>); 7,29 (m, 1H); 7,25 (dd, 1H); 7,19 (m, 1H); 7,00 (dd, 1H); 2,42 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>); 3,20-1,60 (ma, 10H, BH). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 152,6 (d, 1C, HC=N, <sup>3</sup>J=8 Hz); 146,7 (C); 135,4 (d, 4C, *o*-PPh<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>=26 Hz); 134,9 (C); 132,1 (d, 2C, PPh<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>=13 Hz); 131,1 (s, 2C, *p*-PPh<sub>2</sub>); 128,7 (d, 4C, *m*-PPh<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>=10 Hz); 128,0 (CH); 125,3 (CH); 125,2 (CH); 117,5 (CH); 81,4 (d, 1C, C<sub>caja</sub>-PPh<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>=69 Hz); 80,0 (d, 1C, C<sub>caja</sub>-[HC=N], <sup>2</sup>J=12 Hz); 14,9 (SCH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -0,6; -2,0; -8,1; -10,0. **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 11,2. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3058d, 2922d, 2575mf v(B-H), 1618d v(C=N), 1575d, 1466m, 1436f, 1184m, 1092f, 1072f, 749f, 692f, 492m. **MS** (EI, m/z): 477,2 (2 %) [M-H]<sup>+</sup>; 463,2 (100 %) [M-Me]<sup>+</sup>; 384,1 (10 %) [M-Ph-Me]<sup>+</sup>; 328,2 (7 %) [M-(HC=N-Ph-OMe)]<sup>+</sup>; 183,0 (22 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>; 108,0 (16 %) [PPh]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 55,1; H 6,1; N 2,9; S 6,5. Calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NPS**: C 55,3; H 5,9; N 2,9; S 6,7.

## 21:

La imino-fosfina **21** se obtuvo a partir de **13** (0,50 g; 1,47 mmol), n-BuLi 1,6 M (0,92 mL; 1,47 mmol) y Ph<sub>2</sub>PCl (0,30 mL; 1,62 mmol; 10 % exceso).

**Purificación:** Cromatografía en columna empleando una mezcla de acetato de etilo/hexano (1:9) como fase móvil.

**Rendimiento:** 78 % (0,60 g), sólido amarillo.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,97 (d, 1H, HC=N, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub>=2 Hz); 7,78 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>); 7,48 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>); 7,43 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>); 7,33 (m, 1H); 7,25 (m, 2H); 7,04 (m, 1H); 2,27 (s, 3H, SeCH<sub>3</sub>); 3,10-1,60 (ma, 10H, BH). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 152,2 (d, 1C, HC=N, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>=8 Hz); 147,5 (C); 135,4 (d, 4C, *o*-PPh<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>=26 Hz); 132,0 (d, 2C, PPh<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>=12 Hz); 131,1 (s, 2C, *p*-PPh<sub>2</sub>); 130,9 (C); 128,7 (d, 4C, *m*-PPh<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>=9 Hz); 128,3 (CH); 127,9 (CH); 126,0 (CH); 117,2 (CH); 81,4 (d, 1C, C<sub>caja</sub>-P,

$^1J_{P-C}=71$  Hz); 80,0 (d, 1C,  $C_{\text{caja}}-C$ ),  $^2J=15$  Hz); 5,2 (SeCH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{11}B\{^1H\}$**  (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  en ppm): -0,7; -2,2; -8,3; -10,0. **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  en ppm): 11,1. **IR** (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2631f, 2598f, 2561f, 2542f  $\nu(B-H)$ , 1634d  $\nu(C=N)$ , 1572d, 1460m, 1437f, 1261m, 1094mf, 1069mf, 802m, 746f, 696f, 488m. **MS** (EI, m/z): 524,0 (1 %) [M-H]<sup>+</sup>; 510,0 (100 %) [M-Me]<sup>+</sup>; 431,0 (13 %) [M-Ph-Me]<sup>+</sup>; 183,0 (46 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>; 108,0 (13 %) [PPh]<sup>+</sup>. **AE (%)**: C 50,8; H 5,6; N 2,5. Calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NPSe**: C 50,4; H 5,4; N 2,7.

## 22:

En este caso, la reacción se llevó a cabo empleando 2 equivalentes de n-BuLi y 2 de clorodifenilfosfina (Ph<sub>2</sub>PCl). La imino-fosfina **22** se obtuvo a partir de **15** (0,15 g; 0,36 mmol), n-BuLi 1,6 M (0,50 mL; 0,80 mmol; 2,2 eq.) y Ph<sub>2</sub>PCl (0,15 mL; 0,80 mmol; 2,2 eq.).

**Purificación:** Cromatografía en columna empleando una mezcla de AcOEt/hexano (1:9) como fase móvil.

**Rendimiento:** 69 % (0,15 g), sólido blanco.

**RMN de  $^1H$**  (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  en ppm): 7,92 (d, 1H,  $HC=N$ ,  $^4J_{P-H}=2$  Hz); 7,72 (m, 5H: 4H *o*-PPh<sub>2</sub> + 1H); 7,62 (d, 2H, *o*-SO<sub>2</sub>PhMe); 7,50 (m, 3H: 2H *p*-PPh<sub>2</sub> + 1H NH (intercambiable con D<sub>2</sub>O)); 7,43 (d, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>); 7,33 (m, 1H); 7,15 (d, 2H, *m*-SO<sub>2</sub>PhMe); 7,10 (m, 2H); 3,20-1,70 (ma, 10H, BH); 2,33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  en ppm): 151,4 (d, 1C,  $HC=N$ ,  $^3J=7$  Hz); 143,9 (C); 136,6 (C); 136,1 (C); 135,2 (d, 4C, *o*-PPh<sub>2</sub>,  $^2J_{P-C}=26$  Hz); 133,4 (C); 131,7 (d, 2C, PPh<sub>2</sub>,  $^1J_{P-C}=12$  Hz); 131,4 (s, 2C, *p*-PPh<sub>2</sub>); 130,1 (CH); 129,6 (s, 2C, *o*-SO<sub>2</sub>PhMe); 129,0 (d, 4C, *m*-PPh<sub>2</sub>,  $^3J_{P-C}=10$  Hz); 127,1 (s, 2C, *m*-SO<sub>2</sub>PhMe); 124,8 (CH); 120,7 (CH); 116,9 (CH); 82,0 (d, 1C,  $C_{\text{caja}}-P$ ,  $^1J_{P-C}=70$  Hz); 79,4 (d, 1C,  $C_{\text{caja}}-C$ ,  $^2J=15$  Hz); 21,5 (CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{11}B\{^1H\}$**  (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  en ppm): -0,8; -1,4; -8,2; -10,2. **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  en ppm): 11,6. **IR** (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3296d  $\nu(N-H)$ , 3056d, 2959d, 2923d, 2573mf  $\nu(B-H)$ , 1631d  $\nu(C=N)$ , 1595m, 1487m, 1436m, 1393m, 1337m  $\nu(SO_2)_a$ , 1289d, 1210d, 1185d, 1158mf  $\nu(SO_2)_s$ , 1090f, 1069m, 906d, 860d, 811d, 744m, 692m, 668m, 561m, 541m, 496d. **MS** (EI, m/z): 600,4 (16 %) [M-H]<sup>+</sup>; 445,4 (65 %) [M-SO<sub>2</sub>PhMe]<sup>+</sup>; 367,2 (17 %) [M-SO<sub>2</sub>PhMe-Ph]<sup>+</sup>; 328,2 (54 %) [M-(HC=NPhNHSO<sub>2</sub>PhMe)]<sup>+</sup>; 261,3 (32 %) [HNPhNHSO<sub>2</sub>PhMe]<sup>+</sup>; 184,2 (100 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>; 155,0 (42 %) [SO<sub>2</sub>PhMe]<sup>+</sup>; 107,7 (27 %) [PPh]<sup>+</sup>. **AE (%)**: C 55,7; H 5,2; N 4,4; S 5,0. Calculado para **C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>B<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS**: C 56,0; H 5,5; N 4,7; S 5,3.

**Nota:** el producto aislado **22** se corresponde con la funcionalización con un único grupo difenilfosfina sobre el carbono de la caja, a pesar de haber realizado la

reacción con 2 equivalentes de *n*-BuLi y 2 de Ph<sub>2</sub>PCl. La reacción con 2 equivalentes de *n*-BuLi y 1 de Ph<sub>2</sub>PCl, da lugar al mismo producto **22**, aunque con menor rendimiento.

### 23:

El benzotiazol-fosfina **23** se obtuvo a partir de **16** (0,30 g; 1,08 mmol), *n*-BuLi 1,6 M (0,70 mL; 1,08 mmol) y Ph<sub>2</sub>PCl (0,21 mL; 1,14 mmol; 10 % exceso), siguiendo un procedimiento similar al ya descrito para la obtención de la imino-fosfina **18**.

**Purificación:** Cromatografía en columna usando una mezcla de AcOEt/hexano (1:9) como fase móvil.

**Rendimiento:** 60 % (0,30 g), sólido blanco.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 8,08 (dd, 1H); 7,92 (dd, 1H); 7,69 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>); 7,59 (m, 1H); 7,52 (m, 1H); 7,47 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>); 7,41 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>); 3,30-1,60 (ma, 10H, BH). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 159,7 (C=N); 152,3 (C); 136,7 (C); 135,5 (d, 4C, *o*-PPh<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>=27 Hz); 132,4 (d, 2C, PPh<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>=14 Hz); 131,0 (s, 2C, *p*-PPh<sub>2</sub>); 128,5 (d, 4C, *m*-PPh<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>=10 Hz); 127,0 (CH); 126,9 (CH); 124,4 (CH); 121,6 (CH); 84,2 (d, 1C, C<sub>caja</sub>-P, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>=76 Hz); 79,7 (C<sub>caja</sub>-C, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>=19 Hz). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -0,2; -1,7; -8,4; -9,8. **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 12,7. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3061d, 2604f, 2580mf v(B-H), 1497d v(C=N)<sub>tiazolínico</sub>, 1477d, 1458d, 1434m, 1314m, 1090f, 1072f, 970d, 890d, 761f, 746f, 729m, 692f, 496m. **MS** (EI, m/z): 461,3 (35 %) [M-H]<sup>+</sup>; 384,3 (100 %) [M-Ph]<sup>+</sup>; 183,1 (34 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>; 108,0 (5 %) [PPh]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 54,8; H 5,5; N 3,0; S 6,7. Calculado para C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>B<sub>10</sub>NPS: C 54,6; H 5,2; N 3,0; S 6,9.

### 4.2.2.5 Síntesis de los compuestos 24, 24b y 25.

#### 24:

Se carga un matraz Schlenk de 100 mL con la base de Schiff **10** (0,50 g; 1,90 mmol), se pone en atmósfera inerte de argón y se disuelve en tolueno seco (20 mL). A continuación se le añade Et<sub>3</sub>N (0,26 mL; 0,19 g; 1,90 mmol) y clorodifenilfosfina (0,35 mL; 0,42 g; 1,90 mmol). La mezcla de reacción se refluxe durante 20 horas. Una vez concluida la reacción, se filtra el sólido blanco precipitado (Et<sub>3</sub>NHCl) y se elimina el disolvente a sequedad, obteniéndose un producto aceitoso. El crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna usando una mezcla de AcOEt/hexano (3:7) como fase móvil. Rendimiento: 72 % (0,64 g), sólido castaño.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ en ppm): 9,52 (s, 1H, OH); 8,12 (m, 2H, *o*-PPh); 7,89 (m, 2H, *o*-PPh); 7,58 (m, 3H, *m,p*-PPh); 7,35 (m, 3H, *m,p*-PPh); 7,00 (d, 1H);

6,62 (m, 1H); 6,54 (d, 1H); 6,46 (m, 1H); 5,67 (t, 1H, **CH-NH**,  $^3J_{\text{HH}}=11$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=11$  Hz); 5,06 (dd, 1H, **NH**,  $^3J_{\text{HH}}=11$  Hz,  $^2J_{\text{PH}}=5$  Hz); 4,96 (sa, 1H,  $C_{\text{caja}}\text{H}$ ); 2,60-1,40 (ma, 10H, **BH**). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  en ppm): varias señales entre 1 y -10. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  en ppm): 32,1. **IR** (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3375m  $\nu(\text{O-H})$ , 3060f  $\nu(\text{N-H})$ , 2582mf  $\nu(\text{B-H})$ , 1601m, 1514f, 1452f, 1439f, 1289m, 1258m, 1172mf  $\nu(\text{P=O})$ , 1116f, 1095m, 739f, 725f, 695f, 519m. **MS** (EI,  $m/z$ ): 465,3 (9 %)  $[\text{M}]^+$ ; 264,2 (64 %)  $[\text{M}-(\text{O=PPh}_2)]^+$ ; 201,0 (100 %)  $[\text{O=PPh}_2]^+$ ; 120,0 (96 %)  $[\text{CNHPhOH}]^+$ . **AE** (%): C 54,3; H 6,3; N 2,8. Calculado para  **$C_{21}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{NO}_2\text{P}$** : C 54,2; H 6,1; N 3,0.

**Nota:** llevando a cabo la reacción en  $\text{Et}_2\text{O}$  a temperatura ambiente se obtiene el mismo producto pero con un rendimiento inferior.

### 2-[(2,3,4,5,6-pentafluorobenciliden)amino]fenol:

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo siguiendo un proceso ya descrito en la bibliografía<sup>146</sup>.

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se introduce 2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehído (2,50 g; 12,75 mmol) y 2-aminofenol (1,39 g; 12,75 mmol). Se disuelve el contenido del matraz en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comercial (50 mL) y se le añade  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. A continuación se agita la mezcla de reacción durante 4 horas a temperatura ambiente. Una vez finalizada la reacción, se filtra el contenido para separar el sulfato sódico empleado como agente deshidratante. El filtrado se concentra hasta unos 20 mL, cuando se observa la aparición de un precipitado. Se introduce el matraz en el congelador hasta el día siguiente. El sólido cristalizado se separa por filtración. **Rendimiento:** 10 % (0,37 g; 1,29 mmol).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,83 (s, 1H, **HC=N**); 7,36 (dd, 1H); 7,28 (m, 1H, parcialmente solapado con el pico residual del  $\text{CDCl}_3$ ); 7,04 (dd, 1H); 6,94 (m, 1H). **IR** (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3359m  $\nu(\text{O-H})$ , 1648m, 1612m, 1597m, 1583m, 1491mf, 1479mf, 1412m, 1386f, 1315m, 1289m, 1245m, 1210m, 1175m, 1148f, 1009m, 963m, 817m, 753m, 744m, 652d.

### 24b:

La síntesis del compuesto **24b** se llevó a cabo a partir de la base de Schiff 2-[(2,3,4,5,6-pentafluorobenciliden)amino]fenol (0,35 g; 1,22 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (0,17 mL; 1,22 mmol) y  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (0,22 mL; 0,27 g; 1,22 mmol), siguiendo el mismo procedimiento empleado para la síntesis del compuesto **24**.

**Purificación:** cromatografía en columna empleando una mezcla de AcOEt/hexano (1:4).

**Rendimiento:** 20 % (0,11 g).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,84 (m, 2H, *o*-PPh); 7,71 (m, 2H, *o*-PPh); 7,56 (m, 1H, *p*-PPh); 7,50 (m, 1H, *p*-PPh); 7,45 (m, 2H, *m*-PPh); 7,40 (m, 2H, *m*-PPh); 6,87 (m, 2H); 6,65 (m, 1H); 6,54 (m, 1H); 5,43 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=10$  Hz,  $^2J_{\text{PH}}=5$  Hz); 4,53 (da, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=11$  Hz,  $^2J_{\text{PH}}=5$  Hz). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 24,8. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3060d  $\text{v}(\text{N-H})$ , 2925d, 1644d, 1608d, 1492mf, 1471mf, 1398d, 1372m, 1305m, 1250m, 1215m, 1123m  $\text{v}(\text{P=O})$ , 1058m, 1010m, 961m, 930m, 853d, 826d, 770m, 733m, 685m, 639d, 552d, 530d, 515m.

## 25:

El proceso sintético empleado para la obtención de **25** fue el mismo ya descrito para **18** pero empleando 2 equivalentes de *n*-BuLi y 2 de clorodifenilfosfina. De esta forma, se obtuvo el compuesto **25** a partir de **10** (0,21 g; 0,80 mmol), *n*-BuLi 1,6 M (1,00 mL; 1,60 mmol; 2 eq.) y  $\text{Ph}_2\text{PCL}$  (0,29 mL; 1,60 mmol; 2 eq.).

**Purificación:** Cromatografía en columna usando una mezcla de AcOEt/hexano (1:9) como fase móvil.

**Rendimiento:** 45 % (0,23 g), sólido blanco.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  en ppm): 9,70 (s, 1H, OH); 8,05 (m, 2H, *o*-O=PPh); 7,95 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>); 7,64 (m, 5H: 1H *p*-O=PPh + 2H *o*-O=PPh + 2H *p*-PPh<sub>2</sub>); 7,49 (m, 7H: 2H *m*-O=PPh + 1H *p*-O=PPh + 4H *m*-PPh<sub>2</sub>); 7,35 (m, 2H, *m*-O=PPh); 6,61 (m, 2H); 6,46 (m, 2H); 5,95 (m, 1H, CH-NH); 5,22 (d, 1H, NH); 2,90-1,40 (ma, 10H, BH). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  en ppm): 30,2 (O=PPh<sub>2</sub>); 9,3 (PPh<sub>2</sub>). **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3387d  $\text{v}(\text{O-H})$ , 3147m  $\text{v}(\text{N-H})$ , 3058m, 2847d, 2577mf  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1600d, 1509d, 1484m, 1435f, 1367d, 1271m, 1243m, 1195m, 1167f  $\text{v}(\text{P=O})$ , 1113m, 1094m, 1065m, 1027d, 999d, 738f, 690f, 580d, 528d. **MS** (EI, *m/z*): 648,1 (8 %)  $[\text{M-H}]^+$ ; 632,1 (12 %)  $[\text{M-OH}]^+$ ; 447,2 (41 %)  $[\text{M}-(\text{O=PPh}_2)]^+$ ; 328,1 (29 %)  $[\text{M}-(\text{O=PPh}_2\text{CHNHPhOH})]^+$ ; 262,1 (49 %)  $[\text{M}-(\text{O=PPh}_2)-\text{PPh}_2]^+$ ; 201,0 (100 %)  $[\text{O=PPh}_2]^+$ ; 183,0 (88 %)  $[\text{PPh}_2-\text{H}]^+$ ; 119,8 (23 %)  $[\text{CNHPhOH}]^+$ . **AE** (%): C 60,7; H 6,0; N 2,2. Calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{NO}_2\text{P}_2$ : C 61,0; H 5,7; N 2,2.



## 4.3 Caracterización.

### 4.3.1 Caracterización de los precursores 1-8.

#### 4.3.1.1 Caracterización del aldehído 1.

El aldehído **1** fue caracterizado usando las técnicas habituales, es decir, análisis elemental y diversos métodos espectroscópicos (espectroscopia IR, espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$  y espectrometría de masas). Aunque la caracterización de este compuesto se describe en la bibliografía<sup>45</sup>, a continuación se comentarán los detalles más importantes de su caracterización, con el objetivo de resaltar las peculiaridades que la unidad carborano muestra en cada técnica.

Los datos de análisis elemental concuerdan con los calculados para la fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{B}_{10}\text{O}$  (valores calculados entre paréntesis): C 20,9 (20,9); H 7,3 (7,0).

La espectroscopia IR es una técnica de análisis con gran valor de diagnóstico para compuestos que poseen carborano en su estructura ya que presentan una banda de gran intensidad en torno a  $2500\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$  debida a las vibraciones de alargamiento de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ . La localización de esta banda, en una región del espectro en la que no suele haber nada, es indicativa de la presencia de estos grupos carborano. Esta señal puede ser empleada incluso para discernir (con cierta cautela) entre derivados *closo* y derivados *nido* ya que aparece ligeramente desplazada a menores números de onda para los derivados *nido* con respecto a los *closo*. En el caso del aldehído **1** (figura 4.11) esta señal  $\nu(\text{B-H})$  aparece a  $2593\text{ cm}^{-1}$ , lo que es indicativo de que se mantiene la estructura *closo* del clúster.

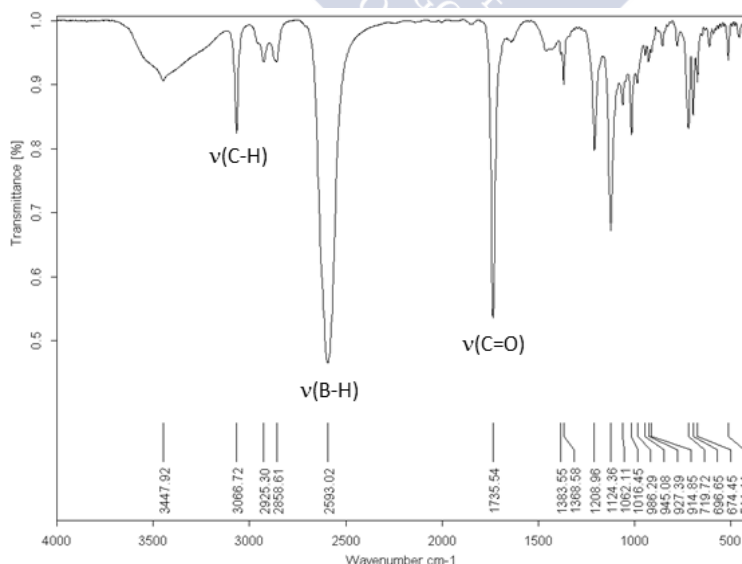
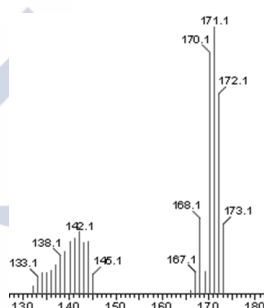


Figura 4.11. Espectro IR de **1**.



El espectro de masas del aldehído **1** realizado mediante la técnica de impacto electrónico (EI) de baja resolución, confirma la presencia del aldehído **1**, ya que se observa un pico con valor  $m/z$  de 171,1 correspondiente al ion pseudomolecular,  $[M-H]^+$ . También se observa otro pico con valor  $m/z$  de 142,1 que se corresponde con la pérdida del grupo carbonilo,  $[M-CHO]^+$ .

Es interesante destacar que la presencia de diez átomos de boro por unidad de *closo*-carborano, unido al hecho de que cada átomo de boro presenta dos isótopos naturales ( $^{11}\text{B}$ : 80,1% y  $^{10}\text{B}$ : 19,9%), hace que las señales correspondientes a fragmentos que contienen carborano presenten un desdoblamiento isotópico característico que facilita su identificación. A modo de ejemplo, la figura 4.12 muestra las dos señales comentadas anteriormente.

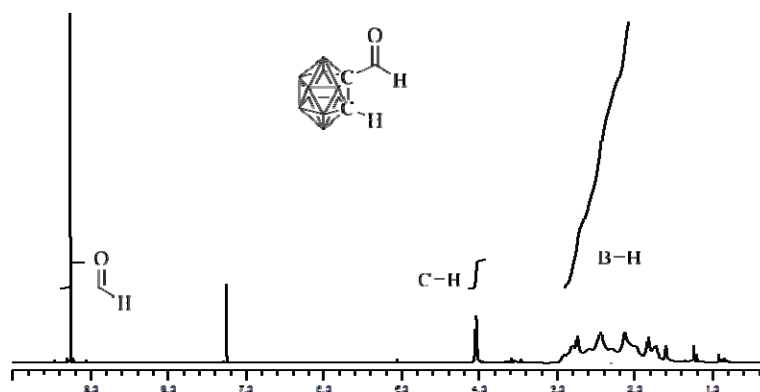


**Figura 4.12.** Desdoblamiento isotópico en el espectro de masas de **1**.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del aldehído **1** (figura 4.13) muestra las peculiaridades propias de *orto*-carborano. En primer lugar destaca la presencia de un multiplete ancho a campo alto, entre 1,70 y 3,00 ppm. Este grupo de señales corresponde a los protones B-H y es muy característico de los derivados de carborano, aunque no es muy informativo. La apariencia característica de estas señales como un multiplete ancho es debida a la presencia en el clúster de  $^{11}\text{B}$ , con un momento magnético igual a 3/2 y un momento cuadrupolar distinto de cero, lo que genera gran número de señales además de un ensanchamiento importante de las mismas.

A campo más bajo, 4,04 ppm, aparece un singlete ancho correspondiente al protón unido al carbono de la caja de carborano ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ). Esta señal aparece ligeramente ensanchada debido a la influencia de los átomos de boro (cuadrupolares) unidos a los átomos de carbono. Además, aparece desplazada a campo bajo con respecto al carborano libre (3,57 ppm) debido a la influencia del grupo carbonilo conectado al carbono vecino.

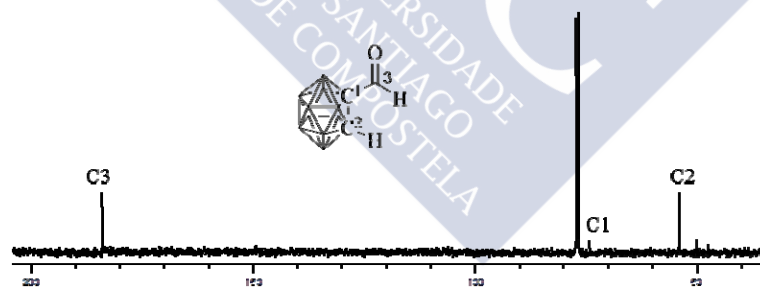
La señal correspondiente al protón del grupo carbonilo aparece a campo bajo, a 9,27 ppm.



**Figura 4.13.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a BH.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 4.14) sólo se observan tres señales correspondientes a los tres únicos átomos de carbono del compuesto. A campo alto aparece la señal del carbono de la caja que no está sustituido ( $\text{C}_{\text{caja-H}}$ ), 54,1 ppm, prácticamente en la misma posición que los dos carbonos equivalentes de *o*-carborano libre, 54,5 ppm. Tal como suele ser habitual, la sustitución sobre uno de los átomos de carbono del clúster produce el desapantallamiento de la señal correspondiente a ese átomo de carbono, por lo que la señal del carbono de la caja sustituido ( $\text{C}_{\text{caja-COH}}$ ) aparece a campo más bajo, a 74,3 ppm.

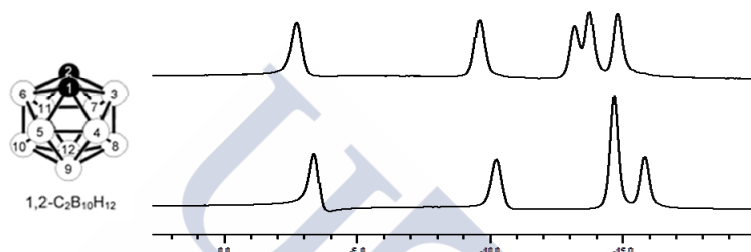
La señal del carbono del grupo carbonilo aparece a campo bajo, 184,1 ppm.



**Figura 4.14.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **1**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a BH.

El espectro de RMN de  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ , abundancia = 80%) del aldehído **1** (figura 4.14) muestra también las características típicas de este tipo de espectros. El número de señales en el RMN de  $^{11}\text{B}$  refleja la simetría del grupo carborano. Así, mientras que para *o*-carborano sin sustituir se observan cuatro señales, para el aldehído **1** se observan 5 señales a -2,7; -9,6; -13,2; -13,7 y -14,8 ppm. Esto es debido a que la sustitución sobre uno de los átomos de carbono rompe la simetría del *orto*-carborano original, ya que destruye el plano de simetría que contiene a los boros B6, B10, B8 y B3

(ver esquema de numeración en figura 4.15, plano del papel). De esta forma, los diez boros de la unidad carborano se distribuyen en seis grupos de boros no equivalentes: (B9), (B12), (B8, B10), (B4, B5), (B7, B11), (B3, B6). Se esperaría, como máximo, una señal de RMN de  $^{11}\text{B}$  para cada uno de estos grupos. Sin embargo, en este caso los boros no equivalentes B9 y B12 presentan un desplazamiento químico similar y aparecen juntos, lo que justifica los cinco grupos de señales de igual intensidad que se observan en el espectro (figura 4.15). La presencia del grupo carbonilo además de romper la simetría de la caja de carborano desplaza ligeramente las señales de boro a campo bajo con respecto a *orto*-carborano sin sustituir (ver comparación en Figura 4.15):



**Figura 4.15.** Comparación entre el espectro de RMN de  $^{11}\text{B}$  de **1** (arriba) y de *o*-carborano (abajo).

La espectroscopia de RMN de  $^{11}\text{B}$  es además una herramienta fundamental para distinguir entre *closo* y *nido* carboranos. Los derivados *closo* presentan señales en un rango que comprende, aproximadamente, desde los 0 a los -20 ppm. Por su parte, los derivados *nido* presentan sus señales en un rango mayor, generalmente de -5 a -40 ppm, por lo que se suele usar esta técnica para confirmar la degradación de *closo* a *nido*. En el caso del aldehído **1**, el rango de señales entre -2,7 y -14,8 ppm es claramente indicativo de un derivado *closo*.

Todos los datos espectroscópicos concuerdan con los ya publicados en la bibliografía<sup>45</sup> y confirman que el aldehído **1** ha sido sintetizado con éxito.

#### 4.3.1.2 Caracterización de los iminofosforanos 2-8:

La caracterización de los compuestos **2-8** se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido. La combinación de los resultados obtenidos mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , espectroscopia IR, espectrometría de masas y análisis elemental, ha permitido conocer la estructura molecular de la totalidad de los iminofosforanos.

Los datos obtenidos para los iminofosforanos **2**<sup>135</sup> y **4**<sup>136</sup> coinciden con los publicados en la bibliografía. De todas formas, a continuación se discutirá la

caracterización de todos los iminofosforanos obtenidos (**2-8**), comentando para todos ellos en conjunto los datos que se consideran más relevantes. La completa relación de los datos de análisis obtenidos se encuentra en la sección de síntesis (sección 4.2.1.2).

Los datos de análisis elemental para los iminofosforanos **2-8** son concordantes con los datos teóricos calculados para las fórmulas previstas, excepto para el iminofosforano **5**, cuyos datos experimentales se ajustan a los calculados para el solvato con una molécula de diclorometano (tabla 4.1). Estos datos indican la alta pureza de los productos obtenidos.

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>2</b> [C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> NOP]	78,0 (78,3)	5,9 (5,8)	3,6 (3,7)	-
<b>3</b> [C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> NOP]	77,2 (78,0)	5,5 (5,5)	3,8 (3,8)	-
<b>4</b> [C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> NPS]	74,7 (75,2)	5,6 (5,6)	3,6 (3,5)	8,1 (8,0)
<b>5</b> [C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ]·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	69,4 (68,9)	4,9 (4,7)	3,3 (3,3)	7,1 (7,5)
<b>6</b> [C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> NPSe]	67,9 (67,3)	5,0 (5,0)	3,2 (3,1)	-
<b>7</b> [C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> ]	65,7 (66,8)	4,6 (4,4)	3,2 (3,2)	-
<b>8</b> [C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS]	70,2 (71,2)	5,3 (5,2)	5,2 (5,4)	5,9 (6,1)

**Tabla 4.1.** Análisis elemental para **2-8** (datos teóricos entre paréntesis).

En los espectros de IR de los iminofosforanos destacan las bandas correspondientes a la tensión del enlace P=N,  $\nu(\text{P=N})$ , que aparecen en un rango de 1350 a 1321 cm<sup>-1</sup>, como bandas de intensidad muy fuerte (ver datos en Tabla 4.2). En el caso de los iminofosforanos **2**<sup>135</sup> y **4**<sup>136</sup> la posición de estas bandas en el espectro coincide con los resultados publicados en la bibliografía.

IR (v/cm <sup>-1</sup> )	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>P=N</b>	1350	1321	1332	1344	1328	1341	1346

**Tabla 4.2.** Bandas de tensión del enlace P=N,  $\nu(\text{P=N})$ , para **2-8**.

La existencia de esta banda  $\nu(\text{P=N})$  en el espectro y la no observación de ninguna banda en torno a 3300 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{N-H})$ , demuestra la transformación de cada una de las aminas en el correspondiente iminofosforano.

En los espectros de masas de los iminofosforanos, realizados mediante la técnica de impacto electrónico (EI) de baja resolución, lo más destacable es la repetición de un patrón de fraccionamiento en el que destaca, fundamentalmente, la presencia de tres picos: uno con valor  $m/z$  en torno a 183 correspondiente a  $[\text{PPh}_2\text{-H}]^+$  y que es el pico base en todos los casos; otro de menor intensidad con valor 261,  $[\text{PPh}_3\text{-H}]^+$ , y el correspondiente al ion molecular  $[\text{M}]^+$  que confirma la formación de cada uno de los iminofosforanos (ver datos en tabla 4.3).

masas	[M] <sup>+</sup>	[PPh <sub>3</sub> -H] <sup>+</sup>	[PPh <sub>2</sub> -H] <sup>+</sup>
<b>2</b>	382,9 (8 %)	261,0 (72 %)	182,9 (100 %)
<b>3</b>	368,9 (8 %)	261,0 (74 %)	182,9 (100 %)
<b>4</b>	398,9 (19 %)	261,1 (77 %)	182,9 (100 %)
<b>5</b>	767,4 (3 %)	261,8 (36 %)	182,8 (100 %)
<b>6</b>	447,0 (94 %)	261,8 (91 %)	182,8 (100 %)
<b>7</b>	860,5 (33 %)	-	182,8 (100 %)
<b>8</b>	522,0 (13 %)	262,1 (8 %)	182,9 (44 %)

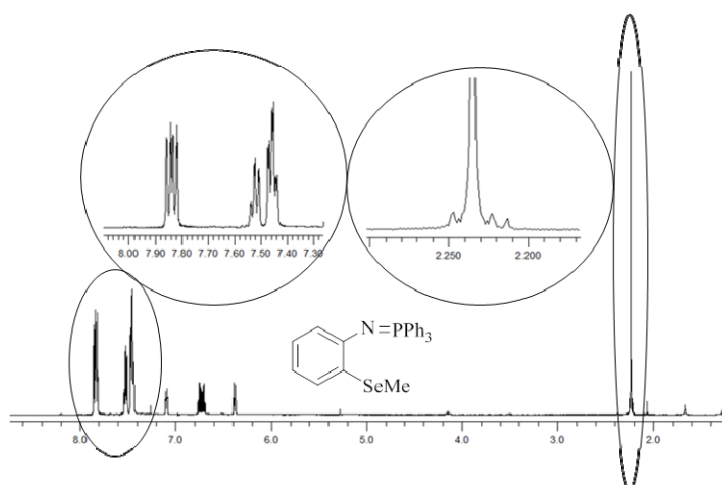
**Tabla 4.3.** Datos de espectrometría de masas más representativos de los iminofosforanos **2-8**.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de estos compuestos son también muy similares entre sí. Tal como se aprecia en el espectro de ejemplo mostrado en la figura 4.16, lo más destacable es la aparición de los protones del grupo trifenilfosfina como tres multipletes de intensidades 6:3:6 debidos, respectivamente, a los protones de los fenilos en *orto*, *para* y *meta* al átomo de fósforo (de campo bajo a campo alto). En algunos casos (**4**, **5** y **7**) las señales de los protones en *para* y *meta* se solapan en un único multiplete de intensidad 9. En el caso del iminofosforano **8**, tanto los protones del grupo trifeniliminofosforano como los protones del grupo tosilo aparecen solapados formando parte de un único multiplete que integra por 19 (ver datos en tabla 4.4). La zona aromática del espectro de estos compuestos se completa con las señales debidas al anillo fenilo funcionalizado en *orto* sobre el átomo de nitrógeno, que aparecen a campo ligeramente más alto que las señales del grupo trifenilfosfina.

<sup>1</sup> H RMN	<i>o</i> -PPh <sub>3</sub>	<i>p</i> -PPh <sub>3</sub>	<i>m</i> -PPh <sub>3</sub>	aromáticos	otros
<b>2</b>	7,76	7,47	7,42	6,85-6,67	3,51 OCH <sub>3</sub>
<b>3</b>	7,72	7,54	7,46	6,87-6,40	-
<b>4</b>	7,84	7,47		7,01-6,39	2,44 SCH <sub>3</sub>
<b>5</b>	7,85	7,49		7,38-6,41	-
<b>6</b>	7,84	7,52	7,45	7,09-6,38	2,24 SeCH <sub>3</sub>
<b>7</b>	7,87	7,50		6,76-6,37	-
<b>8</b>	7,71-7,44 PPh <sub>3</sub> +Tosilo			7,00-6,58	6,21 NH 2,27 CH <sub>3</sub>

**Tabla 4.4.** Desplazamientos (ppm) de las señales de RMN de <sup>1</sup>H de los iminofosforanos **2-8**.

A continuación se muestra a modo de ejemplo el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del iminofosforano **6** en el que, además de las señales ya comentadas correspondientes a los protones en *orto*, *meta* y *para* del grupo iminofosforano (zona entre 8,00 y 7,30 ppm resaltada en la figura 4.15), se observan las señales correspondientes a los protones del anillo aromático disustituido (N, Se) y la señal correspondiente al metilo del grupo selenoéter. Esta señal aparece como un singlete a 2,24 ppm, que muestra, además, los satélites correspondientes al acoplamiento con el núcleo de <sup>77</sup>Se [<sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>77</sup>Se)=12 Hz] (ver figura 4.16, señal resaltada a 2,24 ppm).



**Figura 4.16.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del iminofosforano **6**.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de estos iminofosforanos muestran una única señal entre 6,9 y -0,3 ppm (datos en tabla 4.5). Tal como se observa en la tabla 4.5, los iminofosforanos **2** y **4-7** presentan valores muy próximos entre sí. Estos desplazamientos obtenidos son concordantes con la bibliografía<sup>135,136</sup>. Sin embargo, los iminofosforanos **3** y **8** presentan unos valores ligeramente desplazados a campo bajo. Este desapantallamiento puede ser debido a la implicación del nitrógeno del grupo iminofosforano en un enlace de hidrógeno intramolecular con los grupos OH (**3**) y NH (**8**).

$^{31}\text{P}$ RMN	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
ppm	1,4	6,7	0,3	0,8	-0,3	0,7	6,9

**Tabla 4.5.** Datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  para los iminofosforanos **2-8**.

Una vez sintetizados y caracterizados todos los precursores necesarios, se procedió a la síntesis de las bases de Schiff derivadas de *o*-carborano propuestas.

### 4.3.2 Caracterización de las bases de Schiff 9-15.

La caracterización de los compuestos **9-15** se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido: análisis elemental, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$ , espectroscopia IR y espectrometría de masas. Además, ha sido posible determinar la estructura molecular de todas las bases de Schiff sintetizadas, excepto **14**, empleando la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

Los datos analíticos obtenidos mediante análisis elemental para las bases de Schiff **9-15** (tabla 4.6) concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas.

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>9</b> [C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> B <sub>10</sub> NO]	43,0 (43,3)	7,0 (6,9)	4,9 (5,0)	-
<b>10</b> [C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> B <sub>10</sub> NO]	41,1 (41,0)	6,7 (6,5)	5,2 (5,3)	-
<b>11</b> [C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> B <sub>10</sub> NS]	40,9 (40,9)	6,8 (6,5)	4,4 (4,8)	10,5 (10,9)
<b>12</b> [C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ]	39,1 (38,8)	5,8 (5,8)	5,1 (5,0)	11,7 (11,5)
<b>13</b> [C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> B <sub>10</sub> NSe]	36,0 (35,3)	5,8 (5,6)	4,1 (4,1)	-
<b>14</b> [C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> ]	33,4 (33,2)	4,8 (5,0)	4,1 (4,3)	-
<b>15</b> [C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> B <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S]	45,6 (46,1)	5,9 (5,8)	6,4 (6,7)	7,2 (7,7)

**Tabla 4.6.** Análisis elemental para **9-15** (valores teóricos entre paréntesis).

Los espectros de IR de estos compuestos **9-15** son todos muy similares. La banda que corresponde a la vibración de tensión del enlace C<sub>caja</sub>-H,  $\nu(\text{C-H})$ , se observa en un rango de 3072 a 3057 cm<sup>-1</sup>, en torno a los valores encontrados para *o*-carborano libre (3069 cm<sup>-1</sup>) y para el aldehído precursor **1** (3067 cm<sup>-1</sup>). Sin embargo, la banda más indicativa de que se trata de compuestos derivados de carborano es la correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ . Esta banda aparece para estos compuestos entre 2635 y 2565 cm<sup>-1</sup> (tabla 4.7), también en torno al valor que presenta el aldehído precursor **1** (2593 cm<sup>-1</sup>). Estos datos son indicativos de la presencia de la forma *closo*.

IR (v/cm <sup>-1</sup> )	C <sub>caja</sub> -H	B-H	C=N	otros
<b>9</b>	3071	2595	1634	-
<b>10</b>	3057	2590	1634	3470 O-H
<b>11</b>	3067	2635-2565	1634	-
<b>12</b>	3062	2592	1639	-
<b>13</b>	3068	2622-2566	1634	-
<b>14</b>	3061	2589	1638	-
<b>15</b>	3072	2590	1634	3281 N-H

**Tabla 4.7.** Selección de señales de espectroscopia IR para **9-15**.

Además, estos compuestos presentan un grupo imino (C=N) en su estructura por lo que hay que destacar, también, la presencia de la banda correspondiente a la vibración de tensión de este enlace,  $\nu(\text{C=N})$ , que para estos compuestos aparece entre 1639 y 1634 cm<sup>-1</sup> (tabla 4.7).

Los espectros de masas de las bases de Schiff **9-15** han sido realizados mediante la técnica de impacto electrónico (EI) de ion positivo de baja resolución. El empleo de esta técnica ha permitido no sólo observar el pico correspondiente al ion molecular, sino también patrones de fraccionamiento de este tipo de compuestos (ver datos seleccionados en tabla 4.8). En casi todos los casos el pico base se corresponde con la pérdida del fragmento carborano, [M-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, excepto para **12**, cuyo pico base es el que se corresponde con la rotura del enlace azufre-azufre, [M<sub>1/2</sub>]<sup>+</sup> (m/z=278,1), y para **15**, cuyo pico base se corresponde con la pérdida del fragmento tosilo [M-SO<sub>2</sub>PhMe]<sup>+</sup>

( $m/z=262,1$ ). Además, en todos los casos, excepto para **14**, se observa el pico correspondiente al ion molecular,  $[M]^+$ , lo que confirma la presencia de los compuestos esperados. En el caso del diselenuro **14**, el pico  $[M]^+$  no se observa probablemente debido a que el enlace selenio-selenio se rompe durante el proceso de ionización, por lo que en este caso se observa  $[M_{1/2}]^+$  ( $m/z=324,8$ ).

masas	$[M]^+$	$[M-C_2B_{10}H_{11}]^+$	otros
<b>9</b>	277,2 (57)	134,0 (100)	-
<b>10</b>	263,2 (56)	121,1 8100)	-
<b>11</b>	293,0 (34)	149,9 (100)	-
<b>12</b>	557,5 (2)	136,0 (97)	278,1 (100) $[M_{1/2}]^+$
<b>13</b>	341,2 (43)	198,0 (100)	-
<b>14</b>	-	184,4 (100)	324,8 (13) $[M_{1/2}]^+$
<b>15</b>	415,8 (1)	-	262,1 (100) $[M-SO_2PhMe]^+$

**Tabla 4.8.** Selección de datos de espectrometría de masas (EI) para **9-15**.

Estos compuestos también fueron analizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{11}B$ . Los datos de RMN de  $^1H$  se encuentran recogidos en la tabla 4.9. A modo de ejemplo, la figura 4.17 muestra el espectro de **10**. Lo más destacable de estos espectros es la aparición del protón imínico como un singlete a campo bajo, entre 8,01 y 7,70 ppm. Aún a campo bajo aparecen los protones aromáticos entre 7,66 y 6,84 ppm. Además de las señales ya comentadas, para **10** puede observarse el protón del grupo OH (intercambiable con  $D_2O$ ) como un singlete a 6,50 ppm. El compuesto **15** presenta un grupo NH que se observa como un singlete a 7,36 ppm. Los compuestos **9**, **11**, **13** y **15** presentan un grupo metilo en su estructura que aparece como un singlete entre 3,84 y 2,28 ppm (ver tabla 4.9). Las diferencias en los desplazamientos de estos protones son ocasionadas por la diferencia de electronegatividad entre cada uno de los átomos conectados a ellos (O para **9**, S para **11**, Se para **13** y un grupo fenilo para **15**).

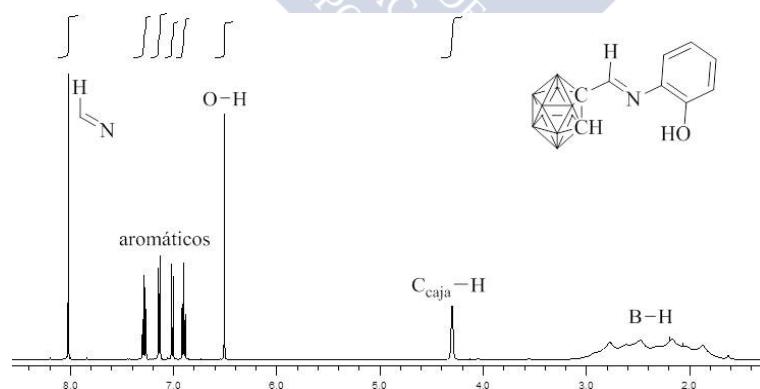
$^1H$ RMN	HC=N	aromáticos	$C_{caja}-H$	B-H	otros
<b>9</b>	8,00	7,23-6,94	4,51	3,00-1,50	$OCH_3$ 3,84
<b>10</b>	7,78	7,26-6,89	4,29	3,00-1,50	OH 6,50
<b>11</b>	7,78	7,29-6,85	4,56	3,20-1,60	$SCH_3$ 2,46
<b>12</b>	7,83	7,56-6,92	4,51	3,20-1,30	-
<b>13</b>	7,76	7,27-6,84	4,52	3,20-1,60	Se $CH_3$ 2,28
<b>14</b>	7,88	7,61-6,97	4,52	3,20-1,60	-
<b>15</b>	7,70	7,66-6,91	4,22	3,20-1,60	NH 7,36; $CH_3$ 2,38

**Tabla 4.9.** Datos de RMN de  $^1H$  para **9-15**.

Las señales correspondientes al grupo carborano aparecen a campo más alto. Las señales de los grupos BH aparecen como un multiplete ancho entre 3,20 y 1,30 ppm, aunque más interesante es la señal debida al protón del carbono no sustituido



del clúster, que aparece en estos compuestos entre 4,56 y 4,22 ppm, como un singlete ancho. Como puede observarse en la tabla 4.9, los desplazamientos para este protón en los espectros de los compuestos **9**, **11**, **12**, **13** y **14** se agrupan a campo más bajo, con diferencias de sólo 5 ppm entre sí (4,56-4,51), mientras que los compuestos **10** y **15** presentan su señal a campo más alto, también con poca diferencia entre sí (4,29 y 4,22 ppm, respectivamente). Los grupos C-H de la caja son ligeramente ácidos, y pueden implicarse en enlaces de hidrógeno no clásicos C-H...X, con átomos aceptores X fundamentalmente oxígeno y nitrógeno. La implicación de un átomo de hidrógeno en un enlace de hidrógeno hace que éste se desapantalle, de forma que su señal en RMN de  $^1\text{H}$  se desplaza a campo más bajo<sup>148</sup>. Teniendo en cuenta que los espectros de RMN se registran en disolución diluida y que las interacciones del tipo C-H...X son muy débiles, las interacciones intramoleculares son más relevantes para estos efectos en RMN que las interacciones intermoleculares. De esta forma, parece que en ausencia de otros grupos dadores de protones, el grupo C-H de la caja se implica en una interacción intramolecular C-H...N con el nitrógeno imínico de la caja, lo que provoca un desplazamiento de la señal a campo bajo. Esto es lo que parece ocurrir en el caso de los compuestos **9**, **11**, **12**, **13** y **14**, que aparecen a campo más bajo y con valores parecidos (4,56-4,51). Sin embargo, en el caso de que la molécula presente dadores de protones más fuertes, como OH (**10**) o NH (**15**), estos grupos compiten con el C-H dando lugar a interacciones más fuertes con el nitrógeno imínico, O-H...N y N-H...N, respectivamente. Esta competición hace que el grupo C-H de la caja no esté implicado en interacciones intramoleculares en disolución, lo que se refleja en valores de RMN de  $^1\text{H}$  a campo más alto (4,29 y 4,22 ppm).



**Figura 4.17.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **10**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  se encuentran en la tabla 4.10 (ver espectro de ejemplo en figura 4.18). En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de estos compuestos **9-15** también hay que destacar la presencia de la señal correspondiente al carbono imínico,

entre 153,7 y 149,5 ppm, lo que demuestra la formación de la base de Schiff. Otra señal muy interesante es la debida a los carbonos de la caja del carborano. Así, las señales correspondientes a los carbonos sustituidos con el grupo imino aparecen entre 73,1 y 72,2 ppm mientras que las señales de los carbonos no sustituidos aparecen entre 56,7 y 56,2 ppm. Estos valores son del mismo orden que los encontrados para los carbonos del aldehído de partida **1**, 74,3 ppm para el no sustituido y 54,1 ppm para el sustituido. Menos interesantes son las señales correspondientes a los carbonos aromáticos, que aparecen a campo bajo en un rango entre 152,2 y 111,9 ppm. Los compuestos **9**, **11**, **13** y **15** presentan además un grupo metilo en su estructura, formando parte de un grupo metóxido, tioéter, selenoéter o tosilo, respectivamente. Estas señales se observan a valores diferentes, entre 55,8 y 5,2 ppm. Como ocurría con las señales correspondientes a los protones de estos grupos metilo, las diferencias en los desplazamientos se deben a la diferencia de electronegatividades de los átomos conectados al núcleo de  $^{13}\text{C}$ .

$^{13}\text{C}$ RMN	C=N	aromáticos	C <sub>caja</sub> -C	C <sub>caja</sub> -H	otros
<b>9</b>	153,7	151,9-111,9	73,1	56,2	OCH <sub>3</sub> 55,8
<b>10</b>	149,5	152,2-116,2	72,6	56,7	-
<b>11</b>	152,3	144,7-117,2	72,6	56,6	SCH <sub>3</sub> 14,5
<b>12</b>	152,9	145,2-117,4	72,5	56,5	-
<b>13</b>	152,1	145,8-117,1	72,6	56,6	SeCH <sub>3</sub> 5,2
<b>14</b>	152,4	145,6-117,0	72,5	56,6	-
<b>15</b>	152,2	144,2-117,2	72,2	56,7	CH <sub>3</sub> 21,5

Tabla 4.10. Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **9-15**.

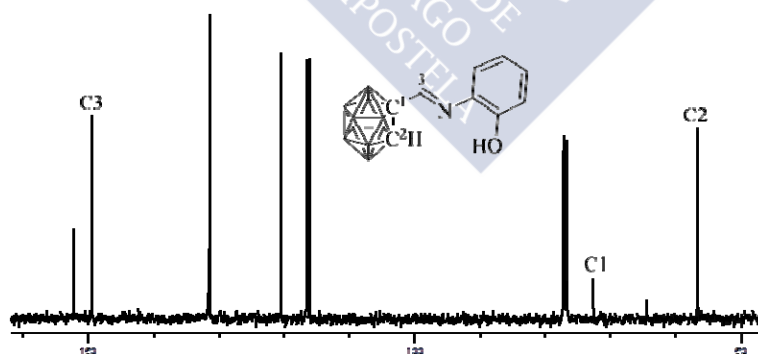


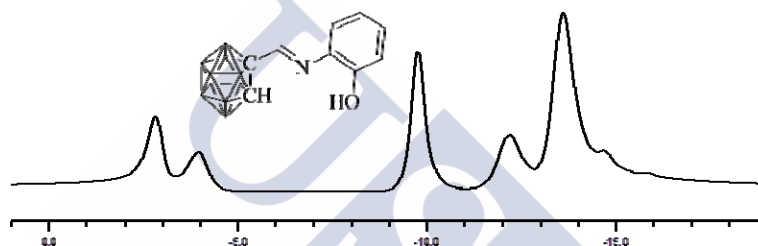
Figura 4.18. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **10**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

En los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de cada uno de los compuestos **9-15** se observan cinco señales entre -1,8 y -13,9 ppm, tal como se recoge en la tabla 4.11 y se aprecia en la figura 4.19 para **10**.

<sup>11</sup> B RMN	señales (ppm)
<b>9</b>	-2,1; -3,3; -9,0; -10,8; -12,8
<b>10</b>	-2,8; -3,9; -9,8; -12,1; -13,6
<b>11</b>	-3,1; -4,2; -10,0; -11,8; -13,9
<b>12</b>	-2,7; -3,9; -9,9; -11,7; -13,8
<b>13</b>	-1,9; -3,0; -8,9; -10,7; -12,8
<b>14</b>	-1,8; -2,6; -8,8; -10,7; -12,7
<b>15</b>	-1,8; -8,8; -11,2; -12,7; -13,7

**Tabla 4.11.** Datos de RMN de <sup>11</sup>B para **9-15**.

Tal como se explicó en el caso del aldehído **1**, la sustitución del carborano con una cadena sobre uno de sus átomos de carbono rompe la simetría de la caja del carborano, lo que resulta en la aparición de un mayor número de señales en los espectros de RMN de <sup>11</sup>B con respecto a *o*-carborano libre (cuatro señales).



**Figura 4.19.** Espectro de RMN de <sup>11</sup>B para **10**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

#### 4.3.2.1 Difracción de rayos X.

##### 4.3.2.1.1 Introducción.

Existen una serie de peculiaridades estructurales propias de la unidad *orto*-carborano que se han ido reconociendo con los años. Debido a que las estructuras cristalinas de los derivados base de Schiff son las primeras que se presentan en este trabajo con unidades carborano, pensamos que es informativo incluir una revisión previa de las características estructurales más destacables de estas unidades, ya que se discuten para todas las demás estructuras.

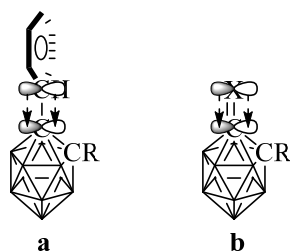
Herbert Beall realizó un estudio preliminar (1975) de las primeras nueve estructuras cristalinas de derivados de *orto-closo*-carborano<sup>149</sup>. Este estudio reveló que las unidades C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> son casi icosaédricas. La distorsión con respecto a un icosaedro regular es un reflejo del menor radio covalente del carbono (0,77 Å) con respecto al del boro (0,88 Å), lo que produce un clúster en el que la distancia C-C es más corta que las distancias C-B, las cuales a su vez son más cortas que las distancias B-B. Así, estas distancias de enlace se pueden agrupar en rangos según los átomos implicados: C-C 1,63-1,67 Å, C-B 1,66-1,77 Å y B-B 1,69-1,85 Å. Estos rangos solapan unos con otros

pero los valores medios (C-C 1,65 Å, C-B 1,72 Å y B-B 1,77 Å) muestran muy poca variación de unas estructuras a otras. De hecho, para la resolución de las estructuras cristalinas de este trabajo de derivados carborano en el que al menos uno de los dos grupos C-H está sin sustituir, se ha utilizado el valor de las distancias de enlace para la asignación de los átomos del clúster. De todas formas, debido a las pocas estructuras disponibles, el estudio preliminar de Beall no analiza con detalle la variación de las distancias de enlace  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ .

Estudios estructurales más recientes muestran que las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  dependen del número y tipo de sustituyentes conectados a los carbonos del carborano. En general, la sustitución sobre los carbonos de caja produce un alargamiento de la distancia C-C con respecto a *orto*-carborano sin sustituir, 1,630 Å<sup>150</sup>, si bien el grado de alargamiento depende de la naturaleza del grupo conectado. Teixidor y colaboradores han identificado tres factores que pueden influenciar la distancia C-C<sup>151</sup>: (i) efectos estéricos (repulsivos), (ii) un efecto electrónico debido a la diferencia de electronegatividad entre el hidrógeno y el nuevo grupo enlazado al carbono de la caja y (iii) retrodonación electrónica  $\pi$  al orbital LUMO ( $\Psi^*$ ), localizado sobre los dos átomos de carbono de la caja.

En el caso de sustituyentes alquilo no funcionalizados con átomos dadores (metilo, isopropilo, etc.) la distancia C-C entre los carbonos del carborano se alarga ligeramente, lo cual se ha atribuido a efectos estéricos.<sup>131,152</sup> De todas formas, los sustituyentes alquilo no afectan demasiado la distancia  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ , lo que indica que los efectos estéricos, aunque relevantes, no son la mayor causa de alargamiento C-C. Sustituyentes más electronegativos que el hidrógeno producen una reducción en la densidad electrónica entre los átomos de carbono, lo que produce un aumento de la distancia C-C. Sin embargo, los mayores alargamientos encontrados para las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  se producen por retrodonación electrónica  $\pi$  al orbital LUMO ( $\Psi^*$ ). Así, tanto los derivados arilo como los derivados con átomos dadores contiguos a la caja de carborano pueden establecer *exo*-enlaces  $\pi$ .

Los sustituyentes arilo (fenilo, etc.) pueden establecer un débil *exo*-enlace  $\pi$   $C_{\text{caja}}-C_{\text{ipso}}$  (figura 4.20a), lo que reduce la capacidad del orbital atómico tangencial  $p$  sobre el  $C_{\text{caja}}$  para formar el enlace  $\sigma$   $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ . La máxima donación  $\pi$  se produce cuando el plano del arilo es perpendicular al plano  $C_{\text{ipso}}-C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  (situación estéricamente favorecida para derivados diarilo)<sup>153</sup> tal como se muestra en la figura 4.20a:



**Figura 4.20.** Exo-enlace  $\pi$ . Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Estos efectos en aril carboranos son débiles, y el alargamiento  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  que producen es muy pequeño,  $<0,04 \text{ \AA}^{133}$ . Alargamientos mucho mayores se consiguen cuando el átomo unido al carbono tiene capacidad dadora ( $X = \text{F, O, N, P, S}$ ) (figura 4.20b). En este caso, se establece un enlace  $\pi$  con el carbono de la caja (exo-enlace  $\pi$  C-X) lo que produce, por una parte, un acortamiento de la distancia C-X y por otra parte, un alargamiento de la distancia  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ . A mayor componente de enlace  $\pi$ , menor distancia C-X y mayor distancia  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}^{133}$ . Esta hipótesis de alargamiento por exo-enlace  $\pi$  ha sido apoyada por cálculos DFT (teoría del funcional de la densidad)<sup>131</sup>.

#### 4.3.2.1.2 Descripción de las estructuras cristalinas 9-13 y 15.

Todos los ligandos bases de Schiff derivados de C-carboranilo fueron recristalizados de mezclas 1:1 de diclorometano y hexano. En todos los casos excepto para el diselenuro **14** fue posible obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X (compuestos **9-13** y **15**). Las estructuras moleculares de los seis compuestos cristalizados son muy parecidas, por lo que serán discutidas de forma conjunta.

La figura 4.2 (pág. 54) muestra perspectivas de los compuestos **9-13** y **15** con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 4.12. Una selección de distancias y ángulos de enlace para estos compuestos se encuentra recogida respectivamente en las tablas 4.13 y 4.14. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S1-S12, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

	9	10	11	12	13	2(15) (hexano)
Fórmula empírica	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> B <sub>10</sub> NO	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> B <sub>10</sub> NO	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> B <sub>10</sub> NS	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> B <sub>10</sub> NSe	C <sub>38</sub> H <sub>62</sub> B <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Masa molecular (g/mol)	277,36	263,34	293,42	556,77	340,32	919,24
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	110(2)	100(2)	110(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)2(1)2(1)	Pbca	P2(1)/c	P-1
a (Å)	8,7742(9)	10,2765(6)	10,231(2)	12,0591(9)	6,7117(13)	10,2795(9)
b (Å)	22,4893(19)	21,3974(16)	11,712(3)	10,8146(9)	17,891(3)	15,2051(13)
c (Å)	7,9927(8)	13,8904(10)	13,304(3)	45,473(3)	13,374(3)	17,1951(14)
α (°)	90	90	90	90	90	90,720(4)
β (°)	103,148(3)	108,800(3)	90	90	92,059(3)	100,394(4)
γ (°)	90	90	90	90	90	105,753(4)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1535,8(3)	2891,4(3)	1594,1(6)	5930,3(8)	1604,9(5)	2538,8(4)
Z	4	8	4	8	4	2
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,064	0,064	0,187	0,197	2,324	0,148
Tamaño del cristal	0,35x0,31x0,02	0,50x0,25x0,20	0,33x0,28x0,23	0,70x0,32x0,02	0,35x0,30x0,20	0,62x0,32x0,08
Refl. recogidas/únicas	15737/3102	34944/5277	11314/3136	27179/4876	13829/3051	50828/16590
Datos / restr. / parámetros	[R(int)=0,0714]	[R(int)=0,0719]	[R(int)=0,0300]	[R(int)=0,1474]	[R(int)=0,0349]	[R(int)=0,0614]
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	3102/0/204	5277/0/395	3136/0/200	4876/0/387	3051/0/204	16590/0/633
	1,048	1,039	1,053	1,032	1,054	1,018
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0639; wR <sup>2</sup> =0,1492	R1=0,0562; wR <sup>2</sup> =0,1274	R1=0,0354; wR <sup>2</sup> =0,0889	R1=0,0694; wR <sup>2</sup> =0,1412	R1=0,0262; wR <sup>2</sup> =0,0626	R1=0,0716; wR <sup>2</sup> =0,1812
Índices R (todos los datos)	R1=0,1092; wR <sup>2</sup> =0,1677	R1=0,0822; wR <sup>2</sup> =0,1398	R1=0,0401; wR <sup>2</sup> =0,0925	R1=0,1226; wR <sup>2</sup> =0,1674	R1=0,0347; wR <sup>2</sup> =0,0667	R1=0,1007; wR <sup>2</sup> =0,2029

Tabla 4.12. Datos cristalográficos para 9-13 y 15.

	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	Rango C-B	Rango B-B	C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub>	C=N	N-C <sub>Ph</sub>	C <sub>Ph</sub> -X	Otras
<b>9</b>	1,635(3)	1,693(4)-1,732(3)	1,763(4)-1,792(4)	1,489(3)	1,268(3)	1,422(3)	O: 1,373(3)	O-Me: 1,426(3)
<b>10</b>	1,626(3)	1,693(3)-1,731(3)	1,762(4)-1,795(3)	1,485(3)	1,259(3)	1,419(3)	O: 1,372(2)	---
	1,622(3)	1,692(3)-1,735(3)	1,760(3)-1,791(3)	1,490(3)	1,266(3)	1,420(3)	O: 1,371(2)	
<b>11</b>	1,637(2)	1,691(3)-1,730(3)	1,760(3)-1,793(3)	1,492(3)	1,259(3)	1,418(2)	S: 1,7630(17)	S-Me: 1,786(2)
<b>12</b>	1,629(6)	1,686(7)-1,731(7)	1,745(7)-1,795(7)	1,493(6)	1,248(5)	1,419(5)	S: 1,785(4)	S-S: 2,0331(16)
	1,625(6)	1,698(7)-1,732(6)	1,757(7)-1,797(7)	1,491(6)	1,272(5)	1,421(6)	S: 1,782(5)	
<b>13</b>	1,623(3)	1,692(3)-1,734(3)	1,764(3)-1,786(4)	1,494(3)	1,251(3)	1,417(3)	Se: 1,910(2)	Se-Me: 1,941(2)
<b>15</b>	1,630(4)	1,690(5)-1,735(4)	1,758(5)-1,793(6)	1,488(4)	1,259(4)	1,426(4)	N: 1,437(4)	N-S: 1,633(3)
	1,624(4)	1,691(5)-1,733(5)	1,760(5)-1,802(5)	1,494(4)	1,263(4)	1,420(4)	N: 1,429(4)	S=O: 1,439(2)
								S=O: 1,433(2)
								S-C <sub>Ph</sub> : 1,767(3)

**Tabla 4.13.** Selección de distancias de enlace (Å) para **9-13** y **15**.

	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub>	C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub> -N	C <sub>imino</sub> -N-C <sub>Ph</sub>	Tors[C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub> -N]	Tors[C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub> -N-C <sub>Ph</sub> ]	Ángulo*
<b>9</b>	116,34(18)	119,9(2)	119,8(2)	19,4(3)	176,26(19)	33,85(16)
<b>10</b>	117,83(17)	120,89(19)	121,72(18)	17,8(3)	178,41(17)	4,77(30)
	117,57(17)	120,44(18)	120,56(18)	4,8(3)	177,08(17)	19,64(28)
<b>11</b>	117,09(15)	120,78(17)	119,61(16)	14,3(4)	178,2(2)	41,07(20)
<b>12</b>	116,8(4)	119,6(4)	122,6(4)	0,3(6)	179,4(4)	9,09(65)
	117,2(4)	119,4(4)	120,4(4)	0,2(6)	174,6(4)	30,57(36)
<b>13</b>	116,32(17)	119,59(19)	122,84(19)	7,6(3)	176,35(18)	17,37(24)
<b>15</b>	116,9(2)	119,2(3)	122,7(3)	3,5(5)	176,5(3)	10,63(41)
	117,4(2)	119,7(3)	121,9(3)	6,7(5)	176,6(3)	6,56(34)

**Tabla 4.14.** Selección de ángulos (°) para **9-13** y **15**. \*Ángulo diedro entre el plano C1(caja)-C3(imino)-N-C4(fenilo) y el plano del anillo fenilo (C4-C9).

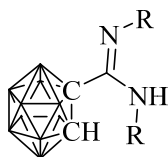
La unidad asimétrica de todas las estructuras cristalinas presenta una molécula de ligando, excepto en el caso del compuesto **10**, que presenta dos moléculas, y en el caso del compuesto **15**, que presenta dos moléculas de ligando y una molécula de hexano de cristalización que ocupa huecos en la red cristalina de este compuesto. Por esta razón, en el caso de los compuestos **10** y **15** los parámetros estructurales (distancias y ángulos de enlace) aparecen duplicados (un valor por cada molécula independiente por simetría). La molécula de hexano en la red cristalina del compuesto **15** no interacciona con el derivado de carborano y no será tenida en cuenta en la discusión. En el caso del disulfuro **12**, los parámetros estructurales aparecen también duplicados debido al carácter dímero del compuesto.

El análisis por difracción de rayos X confirma que los compuestos obtenidos corresponden a los productos esperados. Así, los ligandos se pueden describir como una unidad de *orto*-carborano conectada a través de un grupo imino a un anillo fenilo con grupos funcionales en la posición contigua a la conexión, tal como se muestra en la figura 4.2 (pág. 54).

Los parámetros estructurales de los grupos carborano son los habituales para este tipo de unidades. Las distancias en el clúster siguen el orden habitual C-C < C-B < B-B. Los rangos para estos tres parámetros (ver tabla 4.13) coinciden con los rangos propuestos por H. Beall, C-C 1,63-1,67 Å, C-B 1,66-1,77 Å y B-B 1,69-1,85 Å<sup>149</sup>. El valor de la distancia de enlace C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> depende de la naturaleza de los sustituyentes sobre los carbonos de la caja, tal como se comentó anteriormente. Por esta razón, es interesante comparar estos valores C-C obtenidos para nuestros seis compuestos base de Schiff (**9-13**, **15**) con los de los derivados similares recogidos en la bibliografía. Nuestros seis derivados carboranil-imina presentan valores de distancias de enlace C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> muy similares, todas ellas en el rango 1,622(3)-1,637(2) Å. Estos valores son ligeramente superiores a los encontrados en los dos únicos compuestos de este tipo recogidos en la Base de Datos de Cambridge, 1-(CH=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R<sub>2</sub>-2,6)-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, R= <sup>i</sup>Pr, Me, que presentan valores de 1,606(3) y 1,617(3) Å respectivamente<sup>17</sup>.

Tal como se comentó en la introducción, la bibliografía también recoge la estructura de varios carboranil-amidinas, cuya estructura general se representa en la figura 4.21. Estos compuestos, aunque diferentes a nuestras bases de Schiff, también poseen un grupo imino adyacente a la caja del carborano, por lo que pueden servir de comparación.





**Figura 4.21.** Estructura general de carboranil-amidinas. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

En concreto, la bibliografía recoge las estructuras de los derivados con R= 2,6-di(propan-2-il)fenil (1,643 y 1,642 Å)<sup>114d</sup>, isopropil (1,636 Å)<sup>114a</sup> y ciclohexil (1,632 Å)<sup>114b</sup>. Los valores entre paréntesis corresponden a los valores de las distancias de enlace C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> para estos compuestos. Como puede observarse, estos valores son más parecidos a los valores encontrados para nuestros compuestos [rango 1,622(3)-1,637(2) Å].

La Base de Datos de Cambridge recoge además las estructuras de otros derivados de carboranil-amidina con el otro grupo CH de la caja también sustituido. Estos casos no se han tenido en cuenta para las comparaciones estructurales ya que la sustitución del otro grupo CH altera el valor de la distancia C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>.

La distancia de enlace del grupo imino, C=N, está en los compuestos **9-13** y **15** en el rango 1,248(5)-1,272(5) Å (ver valores individuales en tabla 4.13). Esta distancia es típica de enlace doble y similar al valor medio de 1,275 Å encontrado para moléculas con grupos fenil-imino-fenil depositadas en la Base de Datos de Cambridge (1632 estructuras). Además estos valores son próximos a los valores de 1,247(3) y 1,242(3) Å encontrados respectivamente para los grupos imino de los compuestos recogidos en la bibliografía, 1-(CH=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R<sub>2</sub>-2,6)-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, R= <sup>i</sup>Pr, Me. De la misma forma, los valores de las distancias C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub>, entre 1,485(3) y 1,494(4) Å, son casi idénticos a los valores de 1,496(3) y 1,488(3) Å encontrados respectivamente en los dos compuestos anteriores, al igual que las distancias N-C<sub>fenilo</sub>, entre 1,417(3) y 1,426(4) Å, también similares a los valores de 1,435(2) y 1,433(2) Å encontrados respectivamente en los dos compuestos descritos por Xie. Los valores de ángulos de enlace que implican al nitrógeno y al carbono del grupo imino son en todos los casos próximos a 120°. Todos estos valores de distancias y ángulos de enlace apoyan la hibridación sp<sup>2</sup> para los átomos implicados en el enlace imino.

El hecho de que los átomos de carbono y nitrógeno implicados en el enlace imino presenten hibridación sp<sup>2</sup> hace que los cuatro átomos C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub>-N-C<sub>fenilo</sub> se mantengan planos en las seis estructuras (rango rms: 0,0032-0,0299 Å), formando un ángulo con el plano del anillo fenilo [rango 4,77(30)-41,07(20)°, ver datos en tabla 4.14]. Los valores de los ángulos entre los dos planos son muy variados, e incluso en

los casos en los que la estructura presenta dos moléculas en la unidad asimétrica, los valores son diferentes entre sí. Esto indica que la disposición relativa entre ambos grupos no muestra una preferencia clara, y que está influida por el empaquetamiento cristalino.

Los dos grupos unidos al enlace imino C=N, es decir, la unidad carborano y el anillo fenílico funcionalizado, se disponen en *trans* lo que minimiza la repulsión estérica entre ellos. Esta disposición se refleja en los valores de los ángulos de torsión  $C_{\text{caja}}-C_{\text{imino}}-N-C_{\text{fenilo}}$  que son en todos los casos próximos a  $180^\circ$  [rango:  $174,6(4)$ - $179,4(4)^\circ$ , tabla 4.14].

Otra cuestión interesante es la orientación del grupo imino con respecto a la caja de carborano. En todos los casos, el átomo de nitrógeno de este grupo C=N se orienta hacia el grupo CH de la caja del carborano. Esta disposición se pone de manifiesto a través del valor del ángulo de torsión  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-C_{\text{imino}}-N$  que es en todos los casos cercano a  $0^\circ$  [rango  $0,2(6)$ - $19,4(3)^\circ$ , tabla 4.14]. La posible explicación para esta orientación está en el carácter ligeramente prótico que poseen los grupos CH de caja, frente al cierto carácter hidruro que poseen los grupos BH. Esto les permite a los grupos CH establecer interacciones intramoleculares de enlace de hidrógeno no clásicas C-H...N con el nitrógeno del grupo imino, lo que orienta el enlace imino hacia el grupo CH. Esta interacción del nitrógeno imínico con el grupo CH de la caja se refleja además en el ángulo de enlace  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-C_{\text{imino}}$ . Este ángulo presenta en nuestros casos valores entre  $116,32(17)$  y  $117,83(17)^\circ$ , todos ellos ligeramente menores al valor de  $120^\circ$  que se esperaría para una geometría regular. De esta forma, el sustituyente sobre el carbono del carborano está en todos los casos ligeramente inclinado hacia el grupo CH contiguo, favoreciendo la interacción con el nitrógeno.

En el caso de los compuestos bases de Schiff con un grupo -XMe sobre el anillo fenilo, X= O (**9**), S (**11**) y Se (**13**), el átomo de carbono del metilo se dispone ligeramente por encima del plano formado por los seis átomos de carbono del anillo fenilo y los dos átomos dadores conectados a él (N y X, X= O, S, Se), si bien el grado de desviación con respecto de ese plano depende del grupo -XMe en particular. Así, el metilo en **9** (OMe) se dispone a sólo  $0,091(2)$  Å del plano  $NC_6O$  [rms:  $0,0356$  Å], casi plano con él. En el derivado **11** (SMe) y en el **13** (SeMe) el anillo y los dos átomos dadores también son planos (rms:  $0,0101$  Å para **11** y rms:  $0,0116$  Å para **13**) pero el metilo está más por encima de ese plano,  $0,614(5)$  Å en **11** y  $0,352(3)$  Å en **13**. Nótese que la desviación del plano para el compuesto con azufre **11** es mucho mayor que para el de selenio **13**. Estas pequeñas diferencias probablemente sean debidas a efectos de empaquetamiento cristalino.

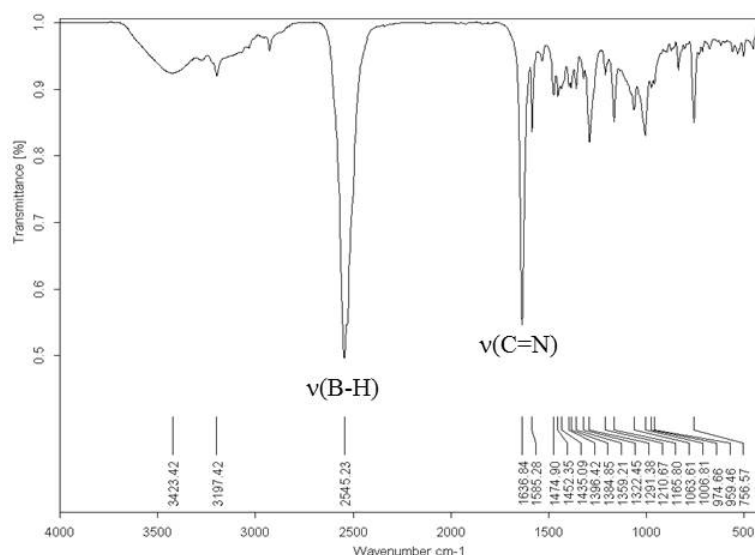
### 4.3.3 Caracterización de *nido*-11.

La caracterización de *nido*-11 se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido: análisis elemental, espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$ , espectroscopia IR y espectrometría de masas. La completa relación de los datos obtenidos se recoge en la sección de síntesis 4.2.2.1. También fue posible estudiar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal.

Los datos de análisis elemental para *nido*-11 concuerdan con los calculados (expresados entre paréntesis) para la fórmula  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{B}_9\text{NS}$ : % C= 42,1 (42,3); % H= 7,3 (7,1); % N= 4,7 (4,9); % S= 10,7 (11,3).

En el espectro de masas del compuesto *nido*-11, realizado mediante la técnica de impacto electrónico (EI) de ionización positiva de baja resolución, se observa el pico correspondiente al ión pseudomolecular  $[\text{M-H}]^+$  con valor de  $m/z$  de 282,3. Se observan distintos fragmentos de la molécula, como el pico correspondiente a la pérdida del grupo metilo  $[\text{M-Me}]^+$  con valor de  $m/z$  de 267,1; el pico correspondiente a la 2-(metilmercapto)-anilina de la que deriva con valor de  $m/z$  de 139,0 (pico base) y el pico que se corresponde con la pérdida del grupo metilo por parte de la 2-(metilmercapto)-anilina, con valor de 124,0.

La espectroscopia IR es una técnica de análisis que nos permite comprobar fácilmente la degradación de la caja de carborano de *closo* a *nido*. Tal como se comentó anteriormente, cuando un compuesto *closo* se degrada a *nido* se producen desplazamientos de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ , a números de onda menores<sup>42</sup>, de hasta unos  $50\text{ cm}^{-1}$ . En este caso, la banda múltiple a  $2635$ ,  $2589$  y  $2565\text{ cm}^{-1}$  presentada por el compuesto *closo* 11 en su espectro de IR, se transforma en una banda simple a  $2545\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de *nido*-11 por efecto de la degradación, tal como se aprecia en la figura 4.22. Otra banda interesante es la correspondiente a la vibración de tensión del grupo imino,  $\nu(\text{C=N})$ , que aparece en este caso a  $1637\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda no aparece desplazada con respecto al compuesto de partida 11 ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ), aunque muestra una mayor intensidad.

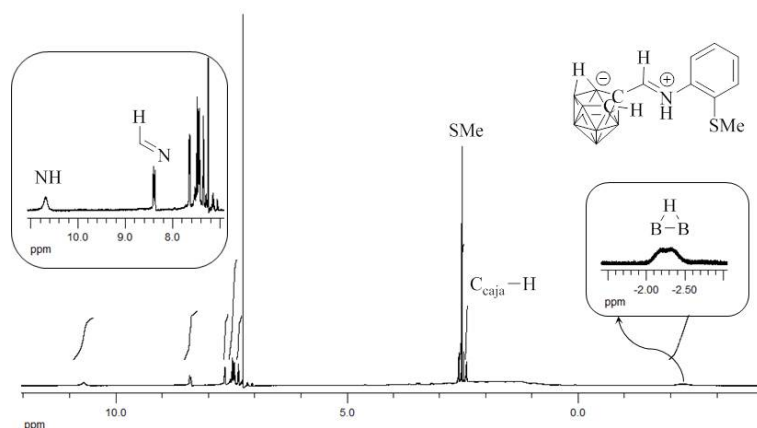


**Figura 4.22.** Espectro IR de **nido-11**.

El compuesto **nido-11** también fue analizado en disolución mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{11}\text{B}$ . Este compuesto resultó no ser demasiado soluble en  $\text{CDCl}_3$  y sus espectros se registraron bastante diluidos.

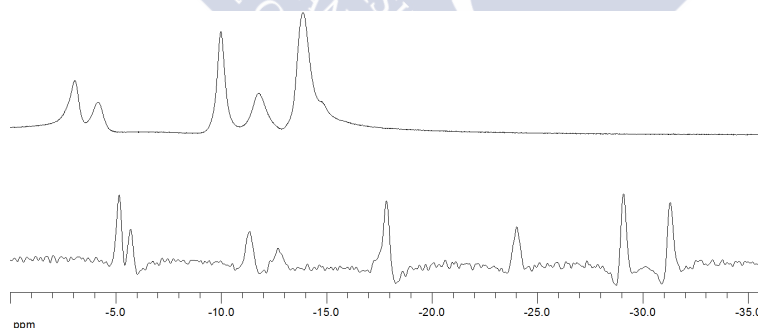
La degradación de *closo* a *nido* se manifiesta en la observación de la señal característica del hidrógeno puente ( $\mu\text{-H}$ ) en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , localizado sobre la cara abierta del derivado *nido*. Esta señal aparece, generalmente, a campo alto entre -2 y -3 ppm. En este caso, esta señal aparece a -2,27 ppm, lo que demuestra la degradación de *closo* a *nido* (ver figura 4.23).

El compuesto **nido-11** presenta una estructura zwitteriónica en el que la carga negativa está sobre la cara abierta del clúster y la positiva sobre el nitrógeno del grupo imino, que se encuentra protonado. Por esta razón, una señal característica de su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  es la correspondiente a este protón, que aparece como un singlete ancho a campo bajo (10,70 ppm). La señal del protón del grupo imino aparece como un doblete ancho a 8,40 ppm, debido al acoplamiento con el protón que está sobre el nitrógeno. Esta señal aparece ligeramente despantallada con respecto a la del compuesto *closo* **11** (7,78 ppm), por causa de la formación del derivado *nido*. Los protones aromáticos aparecen como tres multipletes de intensidad 1:2:1 entre 7,65 y 7,35 ppm. Los protones del grupo tioéter aparecen como una señal singlete a 2,52 ppm. Esta señal no se ve demasiado afectada con respecto al compuesto *closo* **11** (2,46 ppm). Sin embargo, la señal  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$  aparece a 2,42 como un singlete ancho, bastante apantallada con respecto al compuesto *closo* **11** (4,56 ppm).



**Figura 4.23.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **nido-11**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

La espectroscopia de RMN de  $^{11}\text{B}$  es otra técnica que permite distinguir con facilidad la formación de los derivados *nido*, ya que la degradación se refleja tanto en el número de señales como en su posición. Así, la pérdida de simetría provocada por la degradación a *nido* hace que se espere una señal por cada uno de los nueve boro presentes. Además, la posición de las señales de boro también es indicativa, ya que los derivados *nido* presentan señales en un rango mayor que los derivados *closo*, tal como se aprecia en la comparación que muestra la figura 4.24. En este caso, en el espectro del compuesto **nido-11** aparecen ocho señales entre -5,2 y -31,3 ppm, mientras que el compuesto **closo 11** muestra sólo cinco señales entre -3,1 y -13,9 ppm.



**Figura 4.24.** Comparación entre el espectro de RMN de  $^{11}\text{B}$  de **11** (arriba) y de **nido-11** (abajo).

#### 4.3.3.1 Descripción de la estructura cristalina de **nido-11**.

El compuesto **nido-11** fue recrystallizado de una mezcla 1:1 de acetato de etilo y hexano, dando lugar a monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. La figura 4.3 (página 57) muestra una perspectiva de la estructura cristalina del compuesto con el esquema de numeración utilizado. Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la tabla 4.15.

<b>nido-11</b>	
Fórmula empírica	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> B <sub>9</sub> NS
Masa molecular (g/mol)	283,62
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
a (Å)	9,9493(5)
b (Å)	11,5647(6)
c (Å)	13,7718(7)
α (°)	90
β (°)	93,242(2)
γ (°)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1582,06(14)
Z	4
Coef. Absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,187
Tamaño del cristal	0,37x0,34x0,04
Refl. Recogidas/únicas	11860/3245 [R(int)=0,0698]
Datos / restr. / parámetros	3245/0/203
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,033
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0613; wR <sup>2</sup> =0,1380
Índices R (todos los datos)	R1=0,1050; wR <sup>2</sup> =0,1612

**Tabla 4.15.** Datos cristalográficos para **nido-11**.

Una selección de valores de distancias y ángulos para este compuesto, se encuentran recogidos en las tablas 4.16 y 4.17, respectivamente. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S13 y S14, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	Rango C-B	Rango B-B	C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub>
1,568(4)	1,620(5)-1,748(5)	1,748(5)-1,836(5)	1,437(4)
C=N	N-C <sub>Ph</sub>	C <sub>Ph</sub> -S	S-Me
1,286(4)	1,428(4)	1,771(3)	1,803(3)

**Tabla 4.16.** Selección de distancias de enlace (Å) para **nido-11**.

C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub>	C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub> -N	C <sub>imino</sub> -N-C <sub>Ph</sub>	Tors[C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub> -N]	Tors[C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub> -N-C <sub>Ph</sub> ]
117,5(3)	122,3(3)	128,3(3)	166,0(3)	178,9(3)

**Tabla 4.17.** Selección de ángulos de enlace (°) para **nido-11**.

El análisis por difracción de rayos X confirma que el ligando base de Schiff **11** ha evolucionado de la forma *closo* a la *nido*, por abstracción de uno de los dos átomos de boro unidos directamente a los dos átomos de carbono de la caja. El compuesto presenta una estructura de cargas separadas (zwitteriónica) ya que la cara pentagonal abierta C<sub>2</sub>B<sub>3</sub> soporta una carga negativa mientras que el grupo imino protonado

soporta una carga positiva. Sobre la cara pentagonal se sitúa un hidrógeno adicional que puentea a dos átomos de boro (ver figura 4.3, página 57).

Los parámetros estructurales de este compuesto son muy parecidos a los del compuesto *closo* de partida **11**. Con respecto a la parte orgánica del compuesto, la diferencia fundamental con respecto al compuesto de partida es el aumento de las distancias que implican al átomo de nitrógeno debido a la desaparición del par electrónico solitario por efecto de la protonación. Así, los valores de las distancias C=N (imino) y C<sub>ph</sub>-N, 1,286(4) y 1,437(4) Å respectivamente, son más largas que las correspondientes distancias en el compuesto *closo*, 1,259(3) y 1,418(2) Å. Este mismo efecto se manifiesta en un valor mayor del ángulo de enlace C-N=C, que pasa de 119,61(16)° en el *closo* a 128,3(3)° en el *nido*. El resto de los parámetros estructurales de la parte orgánica son los habituales y muy parecidos a los del compuesto *closo* de partida.

La unidad *nido*-carborano presenta pequeñas diferencias en sus parámetros estructurales con respecto a la unidad *closo*-carborano del compuesto de partida **11**, si bien estos cambios son los habituales en las transformaciones de *closo* a *nido*. Los cambios más importantes ocurren en la cara pentagonal abierta C<sub>2</sub>B<sub>3</sub> del carborano. La distancia C-C se reduce desde 1,637(2) Å en el *closo* a 1,568(4) Å en el *nido*. Esta misma reducción se observa, por ejemplo, en el caso del compuesto imino-carborano recogido en la bibliografía, 1-(CH=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>-2,6)-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, del que se conocen las estructuras de las formas *closo* y *nido*<sup>17</sup>. Así, la distancia C-C en este compuesto pasa de 1,606(3) Å en la forma *closo* a 1,580(8) Å en la forma *nido*. Las otras distancias de la cara pentagonal abierta de **nido-11** también se ven modificadas con respecto a los valores que presentan en la forma *closo*. Las distancias C-B dentro de esa cara [C1-B5: 1,642(4) Å y C2-B3: 1,620(5) Å] son considerablemente menores que las demás distancias C-B presentes [1,721(5)-1,748(5) Å] y menores también que cualquiera del compuesto *closo* de partida, 1,691(3)-1,730(3) Å. Además, las distancias B-B de la cara pentagonal [B3-B4: 1,836(5) Å y B4-B5: 1,823(5) Å] son mayores que las demás [1,748(5)-1,821(5) Å] y mayores que las del compuesto *closo* de partida, 1,760(3)-1,793(3) Å. El compuesto imino-*closo*-carborano recogido en la bibliografía, 1-(CH=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>-2,6)-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, y su forma *nido* muestran también estas mismas variaciones en los mismos parámetros. A pesar de estas pequeñas variaciones en las distancias de enlace en la cara abierta C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, los cinco átomos que la forman se mantienen planos (rms: 0,0172 Å).

Otra diferencia con respecto al ligando *closo* de partida **11**, es la orientación del grupo base de Schiff con respecto a la caja del carborano. En el caso de las bases de



Schiff, el nitrógeno imínico se dirigía hacia el carbono no sustituido del carborano, CH, estableciendo una interacción intramolecular C-H...N. En el caso del derivado **nido-11**, la protonación del nitrógeno imínico hace que la cadena orgánica modifique su orientación. Así, el enlace imínico, C=N, se dispone en *anti* con respecto al enlace C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>, con un ángulo de torsión C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub>-N de 166,0(3)°, mientras que en el compuesto *closo* de partida **11**, este ángulo era de 14,3(4)°.

#### 4.3.4 Caracterización de la amina **11A**.

La caracterización de la amina **11A** se ha realizado empleando las técnicas habituales tanto en estado sólido como en disolución (RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>11</sup>B, espectroscopia IR, espectrometría de masas y análisis elemental). Además, ha sido posible estudiar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal.

Los datos de análisis elemental concuerdan con los calculados (expresados entre paréntesis) para la fórmula molecular C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>B<sub>10</sub>NS: C 39,3 (40,6); H 7,1 (7,2); N 4,5 (4,7); S 9,7 (10,8).

En el espectro de IR de la amina **11A** destaca la desaparición de la banda de vibración del enlace imino que presentaba el espectro de **11** (1634 cm<sup>-1</sup>). También se observa una banda a 3366 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración de tensión, ν(N-H). Estas observaciones prueban la transformación del grupo imino en amino. La presencia del grupo carborano se pone de manifiesto con la observación de la banda correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces B-H, ν(B-H). En este caso esta banda se observa a 2585 cm<sup>-1</sup>, indicando que se trata de un compuesto *closo*, lo que demuestra que la caja no se vio afectada durante la reducción del grupo imino.

El espectro de masas fue realizado mediante la técnica de impacto electrónico (EI) de ion positivo de baja resolución. Esta técnica se empleó simplemente para comprobar la masa molecular del compuesto obtenido. En el espectro se observa el pico correspondiente al ion molecular [M]<sup>+</sup>, siendo éste, además, el pico base.

La amina **11A** también fue analizada en disolución mediante espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>11</sup>B.

La técnica de RMN de <sup>1</sup>H también ofrece información sobre la reducción del grupo imino a amino. Así, en el espectro de la amina **11A** se observa la desaparición del protón imínico de la base de Schiff **11** (7,78 ppm) y la aparición de las señales correspondientes al grupo NH (4,80 ppm) y al grupo CH<sub>2</sub> (3,97 ppm) formados en la reducción del grupo imino. Además, se observan a campo bajo las señales de los cuatro protones aromáticos entre 7,43 y 6,65 ppm. La señal del metilo del grupo



tioéter aparece a campo alto, a 2,34 ppm, casi en la misma posición que para **11** (2,46 ppm). Por otra parte, las señales que evidencian que se trata de un derivado de carborano son la señal  $C_{\text{caja}}\text{-H}$  y las señales B-H. En este caso, la señal  $C_{\text{caja}}\text{-H}$  aparece como un singlete ancho a 3,77 ppm, bastante apantallada con respecto a **11** (4,56 ppm), como consecuencia de la reducción del grupo imino conectado al carbono adyacente. Las señales B-H aparecen como un multiplete ancho entre 3,10 y 1,50 ppm.

De la misma forma, el RMN de  $^{13}\text{C}$  también ofrece información sobre la reducción del grupo imino a amino. Así, lo más evidente es también la desaparición de la señal correspondiente al carbono del grupo imino que presentaba el espectro de la base de Schiff **11** (152,3 ppm). Al reducirse el grupo imino se genera un grupo  $\text{CH}_2$ , cuya señal se observa a 56,6 ppm. Las señales de los carbonos aromáticos aparecen a campo bajo entre 145,8 y 117,2 ppm. La señal del metilo del grupo tioéter aparece a 18,6 ppm, muy poco desplazada con respecto a la de **11** (14,5 ppm). Por otra parte, las señales características de que se trata de un compuesto de carborano son las correspondientes a los dos únicos átomos de carbono del clúster. En este caso, el carbono sustituido aparece a 75,4 ppm y el carbono sin sustituir a 58,4 ppm. Ambas señales aparecen ligeramente desapantalladas con respecto a **11** (72,6 y 56,6 ppm, respectivamente).

En el espectro de RMN de  $^{11}\text{B}$  se observan cinco señales en un rango de -3,2 a -14,1 ppm. En este caso, la reducción del grupo imino prácticamente no genera cambios en el espectro, ya que se observan el mismo número de señales y en un rango similar al que mostraba la base de Schiff **11** (-3,1 a -13,9), lo que demuestra que la caja no se vio afectada durante la reducción.

Todos los datos espectroscópicos obtenidos son suficientes para concluir que la reducción del grupo imino a amino se llevó a cabo con éxito, obteniéndose la amina **11A** a partir de la base de Schiff **11**.

#### 4.3.4.1 Descripción de la estructura cristalina de **11A**.

La amina **11A** fue recristalizada por evaporación lenta de una disolución del compuesto en una mezcla de éter dietílico y hexano. La figura 4.4 (pág. 58) muestra una perspectiva de **11A** con el esquema de numeración empleado. Los datos cristalográficos para este compuesto se encuentran recogidos en la tabla 4.18. Una selección de distancias y ángulos de enlace se encuentra recogida en las tablas 4.19 y 4.20. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S15 y S16, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

<b>11A</b>	
Fórmula empírica	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> B <sub>10</sub> NS
Masa molecular (g/mol)	295,44
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
a (Å)	11,1107(11)
b (Å)	11,3129(11)
c (Å)	26,083(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3278,4(5)
Z	8
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,182
Tamaño del cristal	0,43x0,25x0,14
Refl. Recogidas/únicas	16962/3223 [R(int)=0,0432]
Datos / restr. / parámetros	3223/4/227
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,030
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0556; wR <sup>2</sup> =0,1406
Índices R (todos los datos)	R1=0,0745; wR <sup>2</sup> =0,1561

**Tabla 4.18.** Datos cristalográficos de **11A**.

C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	Rango C-B	Rango B-B	C <sub>caja</sub> -C
1,633(3)	1,691(4)-1,730(3)	1,746(4)-1,783(4)	1,541(3)
C-N	N-C <sub>ph</sub>	C <sub>ph</sub> -X	S-Me
1,444(3)	1,375(3)	S: 1,774(3)	1,851(5)

**Tabla 4.19.** Selección de distancias de enlace (Å) para **11A**.

C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -C	C <sub>caja</sub> -C-N	C-N-C <sub>ph</sub>	Tors[C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -C-N]	Tors[C <sub>caja</sub> -C-N-C <sub>ph</sub> ]
120,02(16)	114,67(18)	125,3(2)	36,6(3)	93,6(3)

**Tabla 4.20.** Selección de ángulos de enlace (°) para **11A**.

El análisis por difracción de rayos X confirma que el compuesto **11A** es la amina resultado de reducir el grupo imino del compuesto **11**. Con respecto a sus parámetros estructurales, es interesante destacar que el valor de la distancia C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>, 1,633(3) Å, es casi idéntico al que presenta la imina de partida **11**, 1,637(2) Å. Esto indica que la reducción del grupo imino a amina no produce un cambio en el efecto que ejerce sobre el enlace C-C del grupo carborano.

El derivado amina **11A** presenta un valor de distancia C-N de 1,444(3) Å, típico de enlace sencillo. Esta distancia es similar al valor medio de 1,452 Å encontrado para otras aminas obtenidas por reducción de iminas similares (236 estructuras). Este valor es obviamente más largo que el que presentaba la imina precursora **11**, con enlace

doble C=N, 1,259(3) Å. De la misma forma, el enlace entre el carbono de la caja y el grupo -CH<sub>2</sub>-, 1,541(3) Å, es también más largo que el enlace entre el carbono de la caja y el carbono imino en **11**, 1,492(3) Å, como corresponde a un enlace con un carbono con hibridación sp<sup>3</sup>.

La conformación de la molécula se ve muy afectada por la reducción del enlace imino a amina. Mientras que en la imina **11** los cuatro átomos C(caja)-C(imino)-N-C(fenilo) se mantenían planos (rms: 0,0097 Å), formando un ángulo de 41,07(20)° con el plano del anillo fenilo, en el caso de la amina **11A**, con un conector metileno entre el nitrógeno amina y la caja del carborano, el enlace -CH<sub>2</sub>-N se mantiene plano con el anillo fenilo (rms: 0,0212 Å), ya que el par solitario del nitrógeno interacciona con los electrones deslocalizados del anillo fenilo. El hecho de que el nitrógeno del grupo amina tenga su par solitario comprometido con el fenilo hace que el grupo NH se aleje de la caja del carborano, por lo que no se implica en interacciones intramoleculares con ella, a diferencia de lo que ocurría en la imina precursora **11**.

#### 4.3.5 Caracterización del benzotiazol **16** y la benzoselenazolina **17**.

La caracterización de los compuestos **16** y **17** se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido (RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>11</sup>B, espectroscopia IR, espectrometría de masas y análisis elemental). A pesar de que estos compuestos no presentan exactamente la misma estructura, serán discutidos de forma conjunta, ya que ambos son producto del mismo tipo de reacción. Tal como se había comentado, estos productos se obtuvieron por reducción del enlace dicalcogenuro de las bases de Schiff **12** (benzotiazol **16**) y **14** (benzoselenazolina **17**) con trifenilfosfina y, posterior ciclación por ataque de los calcogenolatos formados al grupo imino (ver esquema 4.9). A continuación se destacarán los datos más relevantes de cada una de las técnicas espectroscópicas empleadas para su caracterización. La completa relación de los datos obtenidos se recoge en la sección de síntesis 4.2.2.3.

Los datos de análisis elemental para estos compuestos concuerdan con los calculados (mostrados entre paréntesis) para las fórmulas moleculares propuestas (tabla 4.21).

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>16</b> [C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> B <sub>10</sub> NS]	38,8 (39,0)	5,4 (5,5)	4,9 (5,1)	10,5 (11,6)
<b>17</b> [C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> B <sub>10</sub> NSe]	33,3 (33,1)	5,4 (5,3)	4,1 (4,3)	-

**Tabla 4.21.** Análisis elemental para **16** y **17**.

Tal como se comentó para la amina **11A**, la espectroscopia IR aporta información sobre la transformación del grupo imino. Las señales más representativas de los espectros de IR de **16** y **17** se recogen en la tabla 4.22. En ambos espectros se observa la desaparición de la banda correspondiente al grupo imino  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imino}}$  que presentaban las bases de Schiff precursoras **12** ( $1639\text{ cm}^{-1}$ ) y **14** ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ) como consecuencia de la ciclación sufrida durante el proceso. Así, en el caso del benzotiazol **16**, el nuevo grupo formado también cuenta con un doble enlace  $\text{C}=\text{N}$ , si bien este  $\text{C}=\text{N}$  tiazolínico<sup>154</sup> vibra en otra frecuencia distinta al doble enlace  $\text{C}=\text{N}$  imínico. En este caso, la señal  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{tiazolínico}}$  aparece en el espectro de IR a  $1504\text{ cm}^{-1}$ . Además, esta banda es de menor intensidad que en el caso del  $\text{C}=\text{N}$  imínico, probablemente por la restricción de movimiento que implica la rigidez del ciclo de cinco miembros del que forma parte. Por su parte, el compuesto **17** presenta un grupo N-H, cuya banda de vibración de tensión  $\nu(\text{N-H})$  aparece en el espectro a  $3370\text{ cm}^{-1}$ . Como siempre, la banda de IR más indicativa de que se trata de derivados de carborano es la banda  $\nu(\text{B-H})$ . Esta señal aparece como una banda de gran intensidad en torno a  $2568\text{ cm}^{-1}$  (*o*-carborano libre), indicando que se trata de compuestos *closos*. En el caso del compuesto **16**, esta banda aparece como banda múltiple. Además, ambos compuestos presentan uno de los carbonos del clúster sin sustituir, cuya banda de vibración de tensión  $\nu(\text{C}_{\text{caja}}-\text{H})$  aparece próxima a  $3069\text{ cm}^{-1}$  (*o*-carborano libre).

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )	N-H	$\text{C}_{\text{caja}}-\text{H}$	B-H	C=N
<b>16</b>	-	3071	2594-2575	1504
<b>17</b>	3370	3067	2572	-

**Tabla 4.22.** Selección de señales de espectroscopia de IR para **16** y **17**.

Los espectros de masas de estos compuestos han sido realizados mediante la técnica de impacto electrónico (EI) de ion positivo de baja resolución. Esta técnica permitió comprobar las masas moleculares de los nuevos productos obtenidos a través de la observación del pico del ion molecular  $[\text{M}]^+$  para el benzotiazol **16** y del pico del ion pseudomolecular  $[\text{M-H}]^+$  para la benzoselenazolina **17**. Además, en ambos casos se observaron los picos correspondientes al fragmento orgánico  $[\text{M}-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^+$  (ver tabla 4.23).

masas	$[\text{M}]^+$	$[\text{M}-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^+$	otros
<b>16</b>	277,2 (100)	135,9 (91)	-
<b>17</b>	-	183,9 (100)	326,8 (8) $[\text{M-H}]^+$

**Tabla 4.23.** Selección de datos de espectrometría de masas (EI) para **16** y **17**.

Estos compuestos también fueron analizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$ .

Lo más destacable en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de ambos compuestos es la desaparición de las señales correspondientes a los protones de los grupos imino de las bases de Schiff precursoras **12** (7,83 ppm) y **14** (7,88 ppm). En la tabla 4.24 se recogen los valores de los desplazamientos de RMN de  $^1\text{H}$  obtenidos para **16** y **17**. En el caso del compuesto **16**, éste sólo presenta cuatro protones aromáticos en su grupo benzotiazol, que aparecen a campo bajo. Por su parte, el compuesto **17**, cuyo grupo benzoselenazolina se encuentra reducido, además de los cuatro protones aromáticos, presenta un protón -NH- y uno -CH- que se observan como singletes ( $\text{CDCl}_3$ ) en la zona media del espectro. Las señales correspondientes al grupo carborano aparecen a campo alto. Las señales de los grupos B-H aparecen como un multiplete ancho entre 3,20 y 1,00 ppm. La señal del protón del carbono no sustituido del clúster aparece ligeramente desapantallada para el compuesto **16** (4,75 ppm) con respecto a la base de Schiff **12** (4,51 ppm). Sin embargo, en el caso del compuesto **17** (4,27 ppm), esta señal aparece apantallada con respecto a la base de Schiff **14** (4,52 ppm).

$^1\text{H}$ RMN	aromáticos	$\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$	B-H	otros
<b>16</b>	7,97-7,46	4,75	3,20-1,70	-
<b>17</b>	7,12-6,70	4,27	3,20-1,00	HC-NH 5,89 HC-NH 4,74

**Tabla 4.24.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  para **16** y **17**.

En la tabla 4.25 se recogen los valores de los desplazamientos de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtenidos para **16** y **17**. En estos espectros también destaca la desaparición de la señal correspondiente al carbono imínico de las bases de Schiff precursoras **12** (152,9 ppm) y **14** (152,4 ppm). El compuesto **16** presenta un grupo  $\text{C}=\text{N}$  tiazolínico, cuya señal aparece a campo bajo (161,1 ppm). Por su parte, el compuesto **17** presenta ese grupo en su forma reducida, como -HC-NH-, cuya señal se observa en la zona media del espectro (62,7 ppm). Las señales correspondientes a los carbonos aromáticos aparecen a campo bajo en un rango entre 151,7 y 111,0 ppm.

$^{13}\text{C}$ RMN	$\text{C}=\text{N}$	aromáticos	$\text{C}_{\text{caja}}\text{-C}$	$\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$	otros
<b>16</b>	161,1	151,7-121,6	70,8	59,2	-
<b>17</b>	-	145,8-111,0	81,6	61,9	CH 62,7

**Tabla 4.25.** Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para **16** y **17**.

Por otro lado, la presencia del grupo carborano se manifiesta en la observación de las señales correspondientes a cada uno de sus dos átomos de carbono. La señal correspondiente al carbono sustituido del compuesto **16** aparece en una posición próxima a la que mostraba su precursor **12** (72,5 ppm). Sin embargo, para el compuesto **17**, ésta aparece bastante desapantallada con respecto a la mostrada por

su precursor **14** (72,5 ppm). La reducción del grupo imino a amino también había desplazado a campo bajo la señal correspondiente al carbono sustituido para la amina **11A** (75,4 ppm) con respecto a su precursora **11** (72,6 ppm), si bien en este caso el efecto es mayor. Las señales de los carbonos no sustituidos aparecen, en ambos casos, ligeramente desplazadas a campo bajo con respecto a las bases de Schiff precursoras **12** (56,5 ppm) y **14** (56,6 ppm).

En los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de los compuestos **16** y **17** se observan 6 y 7 señales, respectivamente, tal como se muestra en la tabla 4.26. Estas señales aparecen dentro del rango -2,5 a -13,7 ppm, lo que indica claramente que ambos compuestos mantuvieron las estructuras *closo* de los compuestos de partida **12** y **14**.

$^{11}\text{B}$ RMN	señales (ppm)
<b>16</b>	-2,5; -3,2; -8,4; -10,4; -11,0; -12,8
<b>17</b>	-3,0; -4,5; -8,2; -9,0; -10,3; -12,7; -13,7

Tabla 4.26. Datos de RMN de  $^{11}\text{B}$  para **16** y **17**.

#### 4.3.6 Caracterización del compuesto *nido*-16.

El compuesto *nido*-**16** ha sido caracterizado mediante espectroscopia de IR y espectroscopia de RMN de  $^{11}\text{B}$ . También fue posible estudiar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal.

Tal como se había comentado anteriormente en la caracterización del compuesto *nido*-**11**, la espectroscopia de IR y la espectroscopia de RMN de  $^{11}\text{B}$  son dos técnicas con un gran valor de diagnóstico para la observación de la degradación de *closo* a *nido*.

Lo más relevante del espectro de IR del compuesto *nido*-**16** es la posición de la banda  $\nu(\text{B-H})$ . Esta banda aparece a  $2527\text{ cm}^{-1}$ , ligeramente desplazada a menor número de onda que la banda que presentaba el compuesto *closo* **16** (banda doble a  $2594$  y  $2575\text{ cm}^{-1}$ ). Este desplazamiento de más de  $50\text{ cm}^{-1}$ , es consecuencia de la degradación de *closo* a *nido*.

Mediante la espectroscopia de RMN de  $^{11}\text{B}$  se observa la rotura de simetría del clúster como consecuencia de la degradación. Así, en el espectro del compuesto *nido*-**16** aparecen un mayor número de señales (ocho señales) que las que presentaba el espectro del compuesto de partida **16** (6 señales). Además, también se observa un incremento del rango en el que aparecen las señales: de -2,5 a -12,8 ppm para **16** y de -5,1 a -32,9 ppm para *nido*-**16**.

#### 4.3.6.1 Descripción de la estructura cristalina de *nido*-16.

Se obtuvieron monocristales de *nido*-16 por evaporación de una disolución del compuesto en metanol, lo que permitió el estudio de su estructura por difracción de rayos X. La unidad asimétrica del compuesto contiene una molécula de *nido*-16 y una molécula de metanol. La molécula *nido*-16 presenta al clúster carborano desordenado en dos posiciones con ocupaciones relativas 50:50. Esto es debido a la presencia en la misma posición de los dos enantiómeros resultado de la formación del derivado *nido*-16 a partir del benzotiazol 16, por abstracción de los boros B3 o B6. De esta forma, si bien las posiciones de los boros de los clústeres de los dos enantiómeros aparecen en la misma posición, los carbonos aparecen desordenados con ocupaciones 50:50 (C2 y C2A), al igual que el hidrógeno puente B-H-B, característico de los derivados *nido*.

La figura 4.5 (página 62) muestra una perspectiva de la estructura cristalina del compuesto con el esquema de numeración utilizado. Se muestra únicamente la estructura de uno de los componentes del desorden (C2). Los datos cristalográficos, así como una selección de valores de distancias y ángulos para este ligando, se encuentran recogidos en las tablas 4.27, 4.28 y 4.29 respectivamente. Los valores que implican al carbono desordenado del clúster (C2 o C2A) aparecen duplicados en las tablas. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S17 y S18, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

<i>nido</i> -16 (MeOH)	
Fórmula empírica	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> B <sub>9</sub> NSO
Masa molecular (g/mol)	299,62
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	7,0558(8)
b (Å)	10,3528(11)
c (Å)	11,3035(18)
α (°)	69,599(3)
β (°)	87,608(5)
γ (°)	88,140(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	773,08(17)
Z	2
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,199
Tamaño del cristal	0,42x0,20x0,04
Refl. Recogidas/únicas	31780/27371 [R(int)=0,0850]
Datos / restr. / parámetros	27371/273/228
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	0,994
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0640; wR <sup>2</sup> =0,1397
Índices R (todos los datos)	R1=0,1231; wR <sup>2</sup> =0,1655

**Tabla 4.27.** Datos cristalográficos para *nido*-16.

C1 <sub>caja</sub> -C2 <sub>caja</sub>	Rango C-B	Rango B-B	C <sub>caja</sub> -C3
1,568(10) (C2)	1,588(11)-1,745(11)	1,756(7)-1,816(7)	1,313(5)
1,538(9) (C2A)			
C3=N	N-C4 <sub>ph</sub>	C5 <sub>ph</sub> -S	S-C3
1,313(5)	1,394(5)	1,739(4)	1,710(4)

**Tabla 4.28.** Selección de distancias de enlace (Å) para **nido-16**.

C2 <sub>caja</sub> -C1 <sub>caja</sub> -C3	C1 <sub>caja</sub> -C3-N	C3-N-C4 <sub>ph</sub>	Tors[C2 <sub>caja</sub> -C1 <sub>caja</sub> -C3-N]	Tors[C1 <sub>caja</sub> -C3-N-C4 <sub>ph</sub> ]
118,4(5) (C2)	124,4(4)	115,2(4)	-36,1(7) (C2)	178,2(4)
119,2(5) (C2A)			30,1(7) (C2A)	

**Tabla 4.29.** Selección de ángulos de enlace (°) para **nido-16**.

El análisis por difracción de rayos X confirma que el compuesto obtenido **nido-16** corresponde con el derivado *nido* del derivado benzotiazol de partida **16**. Al igual que ocurría con el derivado **nido-11**, este compuesto también presenta una estructura de cargas separadas (zwitteriónica), con el nitrógeno del grupo benzotiazol protonado.

Tal como se comentó para el derivado **nido-11**, la degradación del clúster de *closo* a *nido* no modifica los parámetros estructurales de la cadena orgánica benzotiazol. Únicamente, la distancia C=N se alarga ligeramente con respecto a la distancia normal de enlace doble por efecto de la protonación de éste grupo.

El compuesto **nido-16** muestra, al igual que **nido-11**, las peculiaridades estructurales propias de los derivados *nido*. De todas formas, el desorden que presenta el clúster dificulta el análisis detallado de las distancias. Tal como se comentó (sección 4.3.3.1), los cambios más importantes ocurren en la cara pentagonal abierta C<sub>2</sub>B<sub>3</sub> del carborano, de forma que la distancia C-C y las distancias C-B se acortan y las distancias B-B se alargan con respecto a los derivados *closo*. En la estructura obtenida del derivado **nido-16**, la cara abierta de uno de los enantiómeros está formada por los átomos C1, C2, B3, B4, B5 (ver figura 4.5, página 62), mientras que la del otro está formada por C1, C2A, B3, B7, B6 (C2A no mostrado). Esto hace que algunas de las distancias de enlace aparezcan promediadas, sobre todo las que implican a los átomos de boro.

Una pequeña diferencia que presenta el compuesto **nido-16** con respecto al derivado **nido-11**, es la orientación de la cadena orgánica. En el caso de **nido-11**, el enlace imino C=N se dispone en *anti* al enlace C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>, con un ángulo de torsión C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub>-N de 166,0(3)° (figura 4.3, página 57). En el caso de **nido-16**, el nitrógeno protonado del grupo benzotiazol se dirige hacia la cara abierta del clúster (figura 4.5, página 62), por lo que el ángulo de torsión es ahora de 36,1(7)° o de 30,1(7)° según el enantiómero. Además, en el caso del derivado **nido-16**, el grupo protonado NH



establece una interacción de enlace de hidrógeno con el oxígeno de la molécula de metanol de cristalización. Esta interacción es fuerte y direccional, lo que se refleja en sus parámetros geométricos [d(H...O): 1,78(5) Å; d(N...O): 2,680(5) Å; ángulo(NHO): 175(4)°].

#### 4.3.7 Caracterización de los compuestos 18-23.

Tal como se comentó en la discusión de resultados, la caracterización de las imino-fosfinas **18-22** y la del derivado benzotiazol funcionalizado con difenilfosfina **23** se realizarán de forma conjunta, debido a la similitud que presentan los compuestos.

La caracterización de estos compuestos se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido. La combinación de los resultados obtenidos mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$ , espectroscopia IR, espectrometría de masas y análisis elemental, ha permitido conocer la estructura molecular de todos ellos. Adicionalmente, en todos los casos, excepto **19**, se ha podido determinar su estructura molecular, empleando la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

Los datos de análisis elemental para los compuestos **18-23** se recogen en la tabla 4.30. Todos ellos concuerdan con los valores calculados para las fórmulas moleculares propuestas (entre paréntesis).

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>18</b> [C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> NOP]	56,9 (57,2)	6,3 (6,1)	3,0 (3,0)	-
<b>19</b> [C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> B <sub>10</sub> NOP]	55,7 (56,4)	6,1 (5,9)	2,9 (3,1)	-
<b>20</b> [C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> NPS]	55,1 (55,3)	6,1 (5,9)	2,9 (2,9)	6,5 (6,7)
<b>21</b> [C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> NPSe]	50,8 (50,4)	5,6 (5,4)	2,5 (2,7)	-
<b>22</b> [C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> B <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS]	55,7 (56,0)	5,2 (5,5)	4,4 (4,7)	5,0 (5,3)
<b>23</b> [C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> B <sub>10</sub> NPS]	54,8 (54,6)	5,5 (5,2)	3,0 (3,0)	6,7 (6,9)

**Tabla 4.30.** Análisis elemental para los compuestos **18-23**.

En los espectros de IR de estos compuestos destaca la banda correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ , que aparece entre 2631 y 2542  $\text{cm}^{-1}$  (ver datos en tabla 4.31). Los compuestos **19**, **21** y **23** presentan una banda múltiple de gran intensidad, mientras que el resto presentan una única banda muy intensa. Además, los compuestos **18-22** presentan un grupo imino ( $\text{C}=\text{N}$ ) en su estructura por lo que hay que destacar, también, la presencia de la banda correspondiente a la vibración de tensión de este enlace,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , que aparece entre 1634 y 1618  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas no se ven afectadas por la funcionalización, de forma que aparecen a números de onda casi iguales que en las bases de Schiff de partida. Lo que sí se observa es una

disminución de la intensidad de estas bandas con respecto a las que presentaban sus precursores. Por su parte, el derivado benzotiazol funcionalizado **23** también presenta un grupo C=N en su estructura, pero no imínico sino tiazolínico. Este grupo vibra en una frecuencia distinta, apareciendo en el espectro a menores números de onda que el grupo imino, tal como se vio para el precursor **16**. En este caso, esta banda aparece a  $1497\text{ cm}^{-1}$ , casi en la misma posición que el precursor **16** ( $1504\text{ cm}^{-1}$ ).

IR ( $\text{v/cm}^{-1}$ )	18	19	20	21	22	23
<b>B-H</b>	2578	2624-2565	2575	2631-2542	2573	2604-2580
<b>C=N</b>	1622	1623	1618	1634	1631	1497
<b>otras</b>	-	OH 3421	-	-	NH 3296 (SO <sub>2</sub> ) <sub>a</sub> 1337 (SO <sub>2</sub> ) <sub>s</sub> 1158	-

**Tabla 4.31.** Datos de espectroscopia IR para los compuestos **18-23**.

Además de las bandas comentadas, el compuesto **19** posee un grupo OH, cuya tensión de vibración de tensión,  $\nu(\text{O-H})$ , se observa a  $3421\text{ cm}^{-1}$ . El compuesto **22** presenta un grupo NH-tosilo, por lo que en su espectro se observa la banda de vibración de tensión del grupo NH,  $\nu(\text{N-H})$ , a  $3296\text{ cm}^{-1}$ , y las bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica del grupo SO<sub>2</sub> del tosilato,  $\nu(\text{SO}_2)_a$  y  $\nu(\text{SO}_2)_s$ , a  $1337$  y  $1158\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Los espectros de masas de las fosfinas **18-23** han sido realizados mediante la técnica de impacto electrónico (EI) de ion positivo de baja resolución. Los datos se muestran en la tabla 4.32. En este caso no ha sido posible establecer un patrón demasiado claro del fraccionamiento para estos compuestos. En el caso de los derivados de oxígeno **18** y **19** se observa el ion molecular  $[\text{M}]^+$ , mientras que en los demás casos se observa el ión pseudomolecular  $[\text{M-H}]^+$  (**20-23**). Además, el pico base tampoco coincide para todos ellos, correspondiendo a un fragmento distinto según el compuesto. Los únicos fragmentos comunes que se observan en todos los espectros son los correspondientes al grupo difenilfosfina,  $[\text{PPh}_2\text{-H}]^+$  ( $m/z = 183,2$ ) y  $[\text{PPh}]^+$  ( $m/z = 108,0$ ).

masas	$[\text{M}]^+$	$[\text{M-H}]^+$	$[\text{PPh}_2\text{-H}]^+$	$[\text{PPh}]^+$	otros
<b>18</b>	416,0 (93)		182,9 (45)	108,0 (12)	328,0 (100) [M-(HC=N-Ph-OMe)] <sup>+</sup>
<b>19</b>	447,4 (100)	-	183,1 (44)	108,0 (26)	-
<b>20</b>	-	477,2 (2)	183,0 (22)	108,0 (16)	463,2 (100) [M-Me] <sup>+</sup>
<b>21</b>	-	524,0 (1)	183,0 (46)	108,0 (13)	510,0 (100) [M-Me] <sup>+</sup>
<b>22</b>	-	600,4 (16)	184,2 (100)	107,7 (27)	-
<b>23</b>	-	461,3 (35)	183,1 (34)	108,0 (5)	384,3 (100) [M-Ph] <sup>+</sup>

**Tabla 4.32.** Datos de espectrometría de masas (EI) para **18-23**. Las intensidades (%) de las señales se indican entre paréntesis.

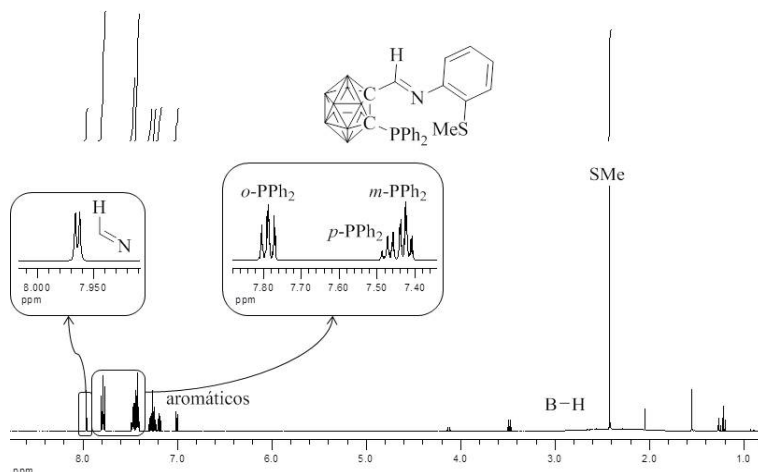
Estos compuestos también fueron analizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$ .

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los derivados imino-fosfina **18-22** se pueden observar los protones de los grupos imino a campo bajo, entre 8,20 y 7,92 ppm (ver datos en tabla 4.33). Estos protones aparecen como dobletes por su acoplamiento con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  del nuevo grupo funcional  $\text{PPh}_2$  ( $^4J_{\text{P-H}}=2$  Hz, excepto para el compuesto **18**, con  $^4J_{\text{P-H}}=1$  Hz). Además, se observa un desplazamiento a campo bajo de estas señales con respecto a las de las bases de Schiff precursoras **9-15**, de unos 19 ppm, causado por la influencia del grupo  $\text{PPh}_2$  conectado al carbono adyacente. Los protones del grupo  $\text{PPh}_2$  aparecen en la zona aromática como tres multipletes de intensidades 4:2:4, excepto en el caso de los compuestos **18** y **19** en los que aparecen como dos multipletes de intensidades 4:6. Estas señales son debidas, respectivamente, a los protones de los fenilos en *orto*, *para* y *meta* al átomo de fósforo (de campo bajo a campo alto), entre 7,81 y 7,41 ppm. El resto de los protones aromáticos se observan entre 8,08 y 6,93 ppm. Los compuestos **18**, **20**, **21** y **22** presentan un grupo metilo cuyos protones se observan como singletes a campo alto, a 3,87; 2,42; 2,27 y 2,33 ppm, respectivamente. Estas diferencias en sus desplazamientos son consecuencia de la diferente electronegatividad de los átomos a los que se encuentran conectados estos grupos metilo. El compuesto **22** presenta además un grupo **NH**, pero su señal aparece entre el multiplete de los protones en *para* al átomo de fósforo. La localización de esta señal, a 7,50 ppm, fue posible observando su desaparición por intercambio con  $\text{D}_2\text{O}$ . Por su parte, el compuesto **19**, posee un grupo **OH** que se observa como un singlete ancho a 6,71 ppm. Finalmente, los protones de los grupos B-H se observan a campo alto como multipletes anchos, entre 3,40 y 1,20 ppm.

$^1\text{H}$ RMN	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>
<b>imino</b>	8,19 (1)	8,20 (2)	7,96 (2)	7,97 (2)	7,92 (2)	-
<b><i>o</i>-PPh<sub>2</sub></b>	7,81	7,73	7,79	7,78	7,72	7,69
<b><i>p</i>-PPh<sub>2</sub></b>	7,45	7,44	7,47	7,48	7,50	7,47
<b><i>m</i>-PPh<sub>2</sub></b>	7,45	7,44	7,43	7,43	7,43	7,41
<b>aromáticos</b>	7,27-7,00	7,29-6,93	7,29-7,00	7,33-7,04	7,72-7,10	8,08-7,52
<b>B-H</b>	3,10-1,60	3,40-1,20	3,20-1,60	3,10-1,60	3,20-1,70	3,30-1,60
<b>otros</b>	OCH <sub>3</sub> 3,87	OH 6,71	SCH <sub>3</sub> 2,42	SeCH <sub>3</sub> 2,27	CH <sub>3</sub> 2,33 NH 7,50	-

**Tabla 4.33.** Datos de espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$  para **18-23**. En la señal correspondiente al protón del grupo imino se indica el valor de la constante de acoplamiento  $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$  entre paréntesis (Hz).

A continuación y a modo de ejemplo, se muestra el espectro del compuesto **20** (figura 4.25), en el que pueden observarse todas las señales comentadas, incluyendo una ampliación de la señal imino (que se observa como un doblete por su acoplamiento con el núcleo de  $^{31}\text{P}$ ) y una ampliación de las señales del grupo  $\text{PPh}_2$ .



**Figura 4.25.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **20**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

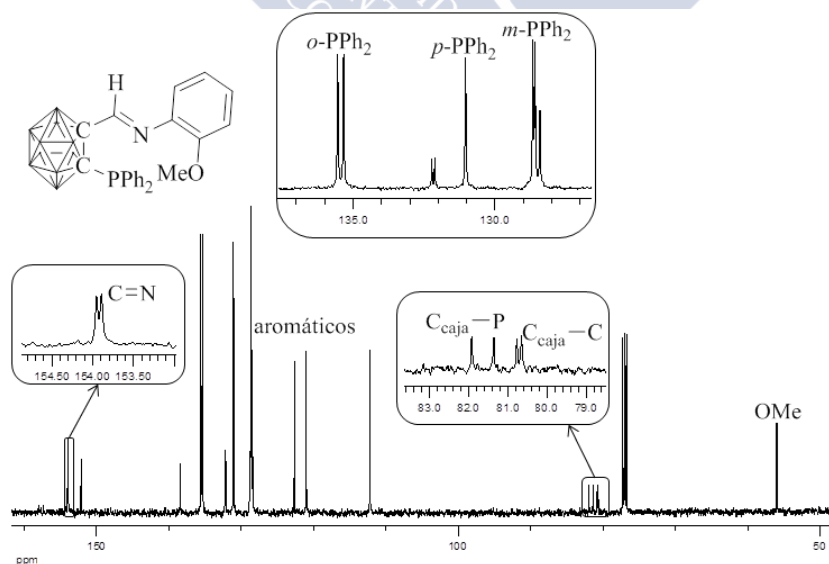
Se registraron los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de todas las imino-fosfinas **18-22**, (excepto **19**) y del benzotiazol-fosfina **23**. Los datos aparecen en la tabla 4.34 y la figura 4.26 muestra el espectro del compuesto **18**, a modo de ejemplo. En el caso de los derivados base de Schiff funcionalizados, destaca la presencia de la señal correspondiente al carbono imínico, entre 153,9 y 152,2 ppm. Estas señales aparecen como dobletes por el acoplamiento de los núcleos de  $^{13}\text{C}$  con los de  $^{31}\text{P}$ , aunque no se observa un desplazamiento de estas señales con respecto a las de sus precursores. El derivado benzotiazol funcionalizado **23** no tiene un grupo imino, sino un grupo tiazol. La señal del carbono tiazolínico aparece a 159,7 ppm, muy poco desplazada con respecto a la del precursor **16** (161,1 ppm). Las señales correspondientes a los carbonos del grupo  $\text{PPh}_2$  se observan en la zona aromática del espectro. Los carbonos unidos directamente al fósforo aparecen como dobletes, al igual que los carbonos en *orto* y *meta* al fósforo, mientras que los carbonos en *para* aparecen como singletes. Así, los carbonos en *orto* aparecen entre 135,5 y 135,2 ppm ( $^2J = 7-8$  Hz); los carbonos directamente conectados al fósforo entre 132,4 y 131,7 ppm ( $^1J = 12-14$  Hz); los carbonos en *meta* entre 129,0 y 128,5 ppm ( $^3J = 9-10$  Hz) y los carbonos en *para* entre 131,4 y 131,0 ppm. El resto de las señales aromáticas se observan en un rango entre 152,3 y 112,2 ppm.

Los compuestos **18**, **20**, **21** y **22** presentan además un grupo metilo que se observa a campo alto, a 56,0; 14,9; 5,2 y 21,5 ppm, respectivamente. Una vez más, las diferencias en los desplazamientos químicos de estos grupos son consecuencia de la diferente electronegatividad de los átomos directamente conectados a ellos.

<sup>13</sup> C RMN	18	20	21	22	23
C=N	153,9 (7)	152,6 (8)	152,2 (8)	152,4 (7)	159,7
o-PPh <sub>3</sub>	135,4 (26)	135,4 (26)	135,4 (26)	135,2 (26)	135,5 (27)
PPh <sub>3</sub>	132,2 (13)	132,1 (13)	132,0 (12)	131,7 (12)	132,4 (14)
p-PPh <sub>3</sub>	131,0	131,1	131,1	131,4	131,0
m-PPh <sub>3</sub>	128,6 (10)	128,7 (10)	128,7 (9)	129,0 (10)	128,5 (10)
aromáticos	152,1-112,2	146,7-117,5	147,5-117,2	143,9-116,9	152,3-121,6
C <sub>caja</sub> -P	81,6 (71)	81,4 (69)	81,4 (71)	82,0 (70)	84,2 (76)
C <sub>caja</sub> -C	80,7 (15)	80,0 (12)	80,0 (15)	79,4 (15)	79,7 (19)
CH <sub>3</sub>	56,0	14,9	5,2	21,5	-

**Tabla 4.34.** Datos de espectroscopia RMN de <sup>13</sup>C para **18-23** (excepto **19**).

La presencia del grupo carborano queda patente con la observación de las señales correspondientes a sus dos átomos de carbono. Las dos señales aparecen en torno a 80 ppm como dos dobletes, por acoplamiento con el átomo de fósforo. Se ha asignado como carbono unido al fósforo a la señal con una constante de acoplamiento mayor (<sup>1</sup>J= 69-76 Hz) y una posición a campo ligeramente más bajo, entre 84,2 y 81,4 ppm, mientras que el carbono de la caja conectado al grupo C=N, tanto imino (**18**, **20-22**) como tiazol (**23**), muestra un desdoblamiento menor (<sup>2</sup>J= 12-19 Hz) y aparece a campo más alto, entre 80,7 y 79,4 ppm.



**Figura 4.26.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C de **18**. Incluye una ampliación del desdoblamiento del carbono imínico, de los carbonos del grupo PPh<sub>2</sub> y de los carbonos de la caja. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

En las bases de Schiff precursoras **9-15**, el carbono sin sustituir aparecía entre 56,7 y 56,2 ppm, mientras que el carbono conectado al grupo C=N salía entre 73,1 y 72,2 ppm. En el caso del benzotiazol **16**, el carbono sin sustituir aparecía a 59,2 ppm y el sustituido a 70,8 ppm. Por lo tanto, se observa que la sustitución del grupo C(caja)-H de los precursores por un grupo PPh<sub>2</sub> produce un desplazamiento de las dos señales de los carbonos de la caja a campo bajo, aunque obviamente la señal del carbono conectado directamente al fósforo sufre un mayor desplazamiento.

En los espectros de RMN de <sup>11</sup>B de los compuestos **18-23** se observan sólo cuatro señales anchas entre -0,2 y -10,4 ppm, excepto en el caso del compuesto **19**, para el que se observan cinco señales (ver datos en tabla 4.35).

<sup>11</sup> B RMN	señales (ppm)
<b>18</b>	-0,8; -2,2; -8,2; -10,4
<b>19</b>	-0,8; -1,9; -8,3; -10,1; -12,5
<b>20</b>	-0,6; -2,0; -8,1; -10,0
<b>21</b>	-0,7; -2,2; -8,3; -10,0
<b>22</b>	-0,8; -1,4; -8,2; -10,2
<b>23</b>	-0,2; -1,7; -8,4; -9,8

**Tabla 4.35.** Datos de RMN de <sup>11</sup>B para **18-23**.

Se observa un desplazamiento de las señales a campo bajo con respecto a los precursores, por efecto de la sustitución en el otro átomo de carbono de la caja.

Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P de estos compuestos muestran una única señal, en todos los casos entre 12,7 y 11,1 ppm, debida al grupo difenilfosfina conectado al carbono de la caja (ver tabla 4.36). Estos valores son inferiores al encontrado para el derivado sin sustituir, difenil-carboranil-fosfina (25.2 ppm)<sup>155</sup>, lo cual es normal, ya que la sustitución del otro carbono de la caja con grupos electronegativos (base de Schiff en este caso), produce un desplazamiento de la señal a campo alto, como ocurre en nuestros casos.

<sup>31</sup> P RMN	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>
ppm	11,2	12,0	11,2	11,1	11,6	12,7

**Tabla 4.36.** Datos de RMN de <sup>31</sup>P para **18-23**.

#### 4.3.7.1 Descripción de las estructuras cristalinas **18** y **20-23**.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos x de las bases de Schiff funcionalizadas con fósforo **18** y **20-22**. En los cuatro casos se obtuvieron los cristales por evaporación lenta de una disolución del correspondiente compuesto en una mezcla de diclorometano y hexano. Estas cuatro estructuras son muy similares y serán discutidas de forma conjunta. También ha sido posible cristalizar

el benzotiazol funcionalizado con fósforo **23**, por evaporación de una disolución del compuesto también en una mezcla de diclorometano y hexano. Este compuesto está relacionado con los anteriores, por lo que se incluirá en esta discusión.

Las figura 4.6 (página 64) muestra respectivamente perspectivas de los compuestos **18** y **20-22**, mientras que la figura 4.7 (página 65) muestra una perspectiva del compuesto **23**, con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 4.37. Una selección de distancias y ángulos de enlace para estos compuestos se encuentra recogida respectivamente en las tablas 4.38 y 4.39. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S19-S28, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

Las estructuras obtenidas confirman que los compuestos **18** y **20-22** corresponden a los productos esperados, es decir, a las bases de Schiff de partida (**9**, **11**, **13** y **15**) funcionalizadas con un grupo difenilfosfina sobre el otro carbono de la caja, tal como se muestra en la figura 4.6 (pág. 64). Por su parte, la estructura del compuesto **23** confirma que se trata del derivado benzotiazol **16** (derivado de la base de Schiff **12**) funcionalizado con difenilfosfina sobre el otro carbono de la caja (figura 4.7, pág. 65).

Con respecto a los parámetros estructurales de las bases de Schiff (**18** y **20-22**) hay que destacar que la sustitución de los compuestos de partida con un grupo  $\text{PPh}_2$  sobre el otro carbono de la caja prácticamente no modifica los parámetros del grupo imino. Así, las distancias de enlace  $\text{C}=\text{N}$  [rango: 1,254(2)-1,267(2) Å], las distancias  $\text{C}_{\text{caja}}-\text{C}_{\text{imino}}$  [rango: 1,492(2)-1,502(2) Å] y las distancias  $\text{N}-\text{C}_{\text{fenilo}}$  [rango: 1,415(2)-1,425(2) Å] son todas ellas muy parecidas a las encontradas en las estructuras de las bases de Schiff de partida.

	18	20	21	22	23
Fórmula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> NOP	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> NPS	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> NPSe	C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> B <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> B <sub>10</sub> NPS
Masa molecular (g/mol)	461,52	477,58	524,48	600,69	461,54
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)/c
a (Å)	7,1247(6)	7,2817(6)	14,5374(10)	10,2069(3)	15,3297(10)
b (Å)	20,604(2)	20,577(2)	8,5692(5)	28,0588(9)	9,1832(6)
c (Å)	16,8274(17)	16,6924(17)	20,4393(13)	11,2020(4)	19,6077(14)
$\alpha$ (°)	90	90	90	90	90
$\beta$ (°)	91,586(3)	91,206(6)	100,039(5)	97,766(2)	102,179(4)
$\gamma$ (°)	90	90	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2469,2(4)	2500,6(4)	2513,1(3)	3178,75(18)	2698,1(3)
Z	4	4	4	4	4
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,129	0,208	1,572	0,183	0,190
Tamaño del cristal	0,48x0,35x0,25	0,66x0,21x0,10	0,48x0,35x0,25	0,58x0,11x0,06	0,38x0,25x0,10
Refl. recogidas/únicas	35212/6137	44359/5110	59270/7671	74822/7887	60484/8218
Datos / restr. / parámetros	[R(int)=0,0437]	[R(int)=0,0661]	[R(int)=0,0535]	[R(int)=0,0797]	[R(int)=0,0403]
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	6137/0/317	5110/0/317	7671/0/317	7887/0/402	8218/0/308
	1,025	1,032	1,027	1,015	1,080
Índices R finales [ $>2\sigma(I)$ ]	R1=0,0449	R1=0,0365	R1=0,0317	R1=0,0442	R1=0,0416
	wR <sup>2</sup> =0,1061	wR <sup>2</sup> =0,0867	wR <sup>2</sup> =0,0716	wR <sup>2</sup> =0,0939	wR <sup>2</sup> =0,1113
Índices R (todos los datos)	R1=0,0623	R1=0,0474	R1=0,0475	R1=0,0738	R1=0,0521
	wR <sup>2</sup> =0,1167	wR <sup>2</sup> =0,0924	wR <sup>2</sup> =0,0777	wR <sup>2</sup> =0,1058	wR <sup>2</sup> =0,1157

**Tabla 4.37.** Datos cristalográficos para **18 y 20-23.**



	$C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$	Rango C-B	Rango B-B	$C_{\text{caja}}-C_{\text{imino}}$	C=N	N- $C_{\text{ph}}$	$C_{\text{ph}}-X$	P- $C_{\text{caja}}$	P- $C_{\text{ph}}$	Otras
<b>18</b>	1,701(2)	1,701(2)-1,738(2)	1,770(3)-1,791(3)	1,496(2)	1,257(2)	1,422(2)	O: 1,3749(19)	1,8882(15)	1,8291(16) 1,8275(16)	O-Me: 1,421(2)
<b>20</b>	1,706(2)	1,698(2)-1,737(2)	1,768(3)-1,799(3)	1,502(2)	1,264(2)	1,425(2)	S: 1,7617(16)	1,8902(16)	1,8281(17) 1,8326(17)	S-Me: 1,7944(18)
<b>21</b>	1,704(2)	1,700(2)-1,740(2)	1,769(3)-1,795(3)	1,492(2)	1,254(2)	1,417(2)	Se: 1,9057(16)	1,8902(15)	1,8321(15) 1,8228(15)	Se-Me: 1,9390(16)
<b>22</b>	1,698(2)	1,695(2)-1,734(2)	1,768(3)-1,798(3)	1,492(2)	1,267(2)	1,415(2)	N: 1,419(2)	1,8783(16)	1,8264(18) 1,8213(17)	N-S: 1,633(3) S=O: 1,439(2) S=O: 1,433(2) S- $C_{\text{ph}}$ : 1,767(3)
<b>23</b>	1,7097(16)	1,7027(18)-1,7417(17)	1,7705(19)-1,793(2)	1,4918(16)	1,3168(16)	1,3964(16)	S: 1,7213(13)	1,8910(12)	1,8311(13) 1,8227(12)	S- $C_{\text{sp2}}$ : 1,7471(12)

**Tabla 4.38.** Selección de distancias de enlace (Å) para **18 y 20-23**.

	$C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-P$	$C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-C_{\text{imino}}$	$C_{\text{caja}}-C_{\text{imino}}-N$	$C_{\text{imino}}-N-C_{\text{ph}}$	Tors[ $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-C_{\text{imino}}-N$ ]	Tors[ $C_{\text{caja}}-C_{\text{imino}}-N-C_{\text{ph}}$ ]
<b>18</b>	113,58(9)	119,97(12)	119,69(14)	117,85(13)	106,02(17)	167,61(14)
<b>20</b>	114,39(10)	120,84(13)	119,87(14)	117,40(14)	108,45(17)	165,79(13)
<b>21</b>	111,73(9)	118,66(12)	120,95(14)	120,87(14)	74,06(19)	178,96(14)
<b>22</b>	110,05(10)	118,13(13)	119,24(15)	120,69(15)	104,98(17)	177,31(14)
<b>23</b>	112,53(7)	119,78(9)	121,84(11)	108,53(11)	100,63(13)	175,30(11)

**Tabla 4.39.** Selección de ángulos de enlace (°) para **18 y 20-23**..

Un parámetro que experimenta una variación con respecto a los compuestos de partida sin funcionalizar es la orientación del grupo -XMe, X= O (**18**), S (**20**) y Se (**21**) con respecto al anillo fenilo. Así, en todos los casos los seis átomos de carbono del anillo fenilo y los dos átomos dadores conectados a él (N y X, X= O, S, Se) siguen siendo planos [rms: 0,0250 Å para **18**, 0,0202 Å para **20** y 0,0175 Å para **21**] y el carbono del grupo metilo se desvía de él 0,045(1) Å en **18** (OMe), 0,022(2) Å en **20** (SMe) y 0,122(2) Å en **21** (SeMe). Por tanto, el metilo en los derivados de oxígeno **18** y de azufre **20** se mantiene casi plano con el anillo y los átomos dadores, mientras que en el caso del derivado de selenio **21** el metilo está ligeramente fuera del plano. Es interesante recordar que en los derivados sin funcionalizar este metilo sólo se mantenía casi plano en el caso del derivado de oxígeno (**9**), 0,091(2) Å, mientras que estaba más desplazado en el caso del derivado de selenio (**13**), 0,352(3) Å, y mucho más en el caso del derivado de azufre (**11**), 0,614(5) Å.

Con respecto al derivado de benzotiazol **23**, hay que destacar que el grupo difenilfosfino-carborano tampoco modifica los parámetros del grupo benzotiazol. Un ejemplo es el valor de su distancia C=N, 1,3168(16) Å, más larga que las encontradas en las bases de Schiff **18** y **20-22**, pero similar al valor medio de 1,298 Å encontrado en otros benzotiazoles orgánicos (359 estructuras). Otro parámetro de interés es la distancia C-C entre el carborano y el grupo benzotiazol, 1,4918(16) Å, casi idéntica a las distancias C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub> en las bases de Schiff funcionalizadas **18** y **20-22**, 1,492(2)-1,502(2) Å, por lo que el efecto del grupo benzotiazol parece similar al del grupo base de Schiff.

Con respecto a la caja del carborano, la sustitución del otro carbono con el grupo difenilfosfino en estos compuestos **18** y **20-23** tampoco afecta a las distancias de enlace C-B y B-B, que presentan los rangos habituales, tal como se recoge en la tabla 4.35. Sin embargo esta funcionalización afecta en gran medida a las distancia de enlace C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>. Estas distancias aparecen en las imino-fosfinas **18** y **20-22** en el rango 1,698(2)-1,706(2) Å, mientras que en las bases de Schiff de partida estas distancias aparecían en el rango 1,622(3)-1,637(2) Å. Este alargamiento era esperable, teniendo en cuenta el carácter dador del fósforo unido al átomo de carbono de la caja. Tal como se indicó en la sección 4.3.2.1.1, los átomos dadores X situados sobre los carbonos de la caja pueden establecer un *exo*-enlace  $\pi$  con el carbono de la caja, lo que produce un acortamiento de la distancia C<sub>caja</sub>-X y un alargamiento del enlace C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>. En el caso del derivado de benzotiazol **23**, la distancia C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>, 1,7097(16) Å, es casi idéntica a las encontradas en los derivados base de Schiff funcionalizados, mostrando que el

efecto que el grupo benzotiazol ejerce sobre la caja de carborano es igual al que ejerce el grupo base de Schiff.

La bibliografía recoge las estructuras de otras fosfinas derivadas de carborano, lo que permite comparar sus distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ . Así, los compuestos relacionados 1-PPh<sub>2</sub>-carborano<sup>156</sup>, 1-PPh<sub>2</sub>-2-Me-carborano<sup>157</sup> y 1-PPh<sub>2</sub>-2-Ph-carborano<sup>158</sup>, presentan respectivamente valores C-C de 1,666(9); 1,702(6) y 1,755(6) Å. A la vista de los datos presentados por nuestros compuestos de estudio **18** y **20-22** [1,698(2)-1,706(2) Å] y **23**, 1,7097(16) Å, se observa que el efecto que los grupos base de Schiff o benzotiazol producen sobre la distancia C-C es similar al de un grupo metilo.

Las distancias de enlace P-C(fenilo) en estos compuestos caen en el rango 1,8213(17)-1,8326(17) Å, casi coincidente con el valor medio de 1,836 Å encontrado para otros enlaces P-fenilo. La distancia  $C_{\text{caja}}-P$  presenta valores en el rango 1,8783(16)-1,8910(12) Å. Estos valores son superiores a los encontrados para las distancias P-C(fenilo) de la estructura, si bien son normales para enlace P-C(carborano). La base de datos de Cambridge recoge la estructura cristalina de otras 23 fosfinas libres en las que el fósforo se conecta a un átomo de carbono de la caja de una unidad *orto-closo*-carborano. En esos casos, la distancia  $C_{\text{caja}}-P$  presenta valores en el rango 1,862-1,918 Å, casi idéntico al rango de los compuestos de estudio **18** y **20-23**.

Otro aspecto estructural que se ve muy influenciado por la funcionalización del otro carbono de la caja, es la disposición del resto orgánico base de Schiff con respecto a la caja del carborano. En el caso de las bases de Schiff sin sustituir, el nitrógeno imínico se orienta hacia el grupo CH, para maximizar la interacción intramolecular C-H...N, lo que produce ángulos diedros  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-C_{\text{imino}}-N$  cercanos a 0°. En el caso de las bases de Schiff sustituidas **18** y **20-22**, los valores de estos ángulos diedros están en el rango 74,06(19)-108,45(17)° (ver valores individuales en tabla 4.39), ya que el átomo de nitrógeno imínico apunta en todos los casos hacia el centro del enlace B3-B4 contiguo. En el caso del derivado de benzotiazol **23**, la situación es una vez más idéntica a la de las bases de Schiff funcionalizadas, presentando un valor de ese ángulo diedro de 100,63(13)°, es decir, apuntando también al centro del enlace B3-B4.

#### 4.3.8 Caracterización de los compuestos **24** y **25**.

La caracterización de los compuestos **24** y **25** se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido: análisis elemental, espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B y <sup>31</sup>P, espectroscopia IR y espectrometría de masas. Además, se han determinado sus estructuras cristalinas empleando difracción de rayos X de monocristal.

Los datos de análisis elemental para **24** y **25** se recogen en la tabla 4.40. Todos ellos concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas.

compuesto	%C	%H	%N
<b>24</b> [C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> P]	54,3 (54,2)	6,3 (6,1)	2,8 (3,0)
<b>25</b> [C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> B <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ]	55,1 (55,3)	6,1 (5,9)	2,9 (2,9)

**Tabla 4.40.** Análisis elemental para **24** y **25**.

Las bandas más representativas de los espectros de IR de los compuestos **24** y **25** se recogen en la tabla 4.41. Destaca la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H,  $\nu(\text{O-H})$ , a 3375 y 3387  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, ambas ligeramente desplazadas a menores números de onda con respecto a la banda  $\nu(\text{O-H})$  de **10** (3470  $\text{cm}^{-1}$ ), como consecuencia de la reducción del grupo imino adyacente a amino. La aparición de esta banda en los espectros confirma que los compuestos no presentan el grupo fosfito esperado. A 3060 y 3147  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, aparecen las bandas de vibración de tensión de los enlaces N-H,  $\nu(\text{N-H})$ . La observación de esta banda en los espectros, unida a la no observación de la banda correspondiente al grupo imino, demuestra la reducción del grupo imino a amino. Además, se observan a 1172 y 1167  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, unas bandas de gran intensidad que corresponden a la vibración de tensión de los enlaces P=O. La observación de esta banda en los espectros prueba que los grupos PPh<sub>2</sub> se encuentran oxidados como resultado de la reacción. La presencia del grupo carborano se pone de manifiesto por la aparición de las bandas  $\nu(\text{B-H})$ , a 2582 y 2577  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )	O-H	N-H	B-H	P=O
<b>24</b>	3375	3060	2582	1172
<b>25</b>	3387	3147	2577	1167

**Tabla 4.41.** Bandas más representativas de los espectros de IR de los compuestos **24** y **25**.

Los espectros de masas de **24** y **25** han sido realizados mediante la técnica de impacto electrónico (EI) de ion positivo de baja resolución. En el espectro de **24** se observa el ion molecular  $[\text{M}]^+$  ( $m/z$ = 465,3) y en el de **25**, el ion pseudomolecular  $[\text{M-H}]^+$  ( $m/z$ = 648,1). A pesar de esta diferencia y, aunque el espectro de **25** muestra un mayor número de picos, ha sido posible establecer un patrón de fraccionamiento de estos compuestos, que se recoge en la tabla 4.42.

masas	$[\text{M}]^+$	$[\text{M-H}]^+$	$[\text{M-(O=PPh}_2)]^+$	$[\text{O=PPh}_2]^+$	$[\text{CNHPhOH}]^+$
<b>24</b>	465,3 (9)	-	264,2 (64)	201,0 (100)	120,0 (96)
<b>25</b>	-	648,1 (8)	447,2 (41)	201,0 (100)	119,8 (23)

**Tabla 4.42.** Datos de espectrometría de masas (EI) para **24** y **25**. Entre paréntesis se indica la intensidad (%) de las señales.

En ambos casos se observa el fragmento correspondiente a la pérdida del grupo  $\text{O=PPh}_2$ ,  $[\text{M}-(\text{O=PPh}_2)]^+$ , a  $m/z$  264,2 y 447,2, respectivamente. Además, en ambos casos coincide el pico base,  $[\text{O=PPh}_2]^+$ , y se observa también el pico correspondiente al fragmento  $[\text{CNHPhOH}]^+$ .

Estos compuestos también fueron analizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{31}\text{P}$ . Los espectros de RMN han sido registrados en  $\text{DMSO-d}_6$  por cuestiones de solubilidad y para poder observar tanto los protones OH como los NH.

Las señales de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **24** y **25** se recogen en la tabla 4.43. En ambos casos se observa el protón del grupo OH a campo bajo, a 9,52 (**24**) y 9,70 (**25**) ppm. La zona aromática de los espectros de los dos compuestos incluye las señales debidas al grupo óxido de fosfina y al anillo fenilo funcionalizado. La zona aromática del compuesto **25** resulta más complicada, ya que presenta además las señales del grupo  $\text{PPh}_2$  conectado al carbono de la caja.

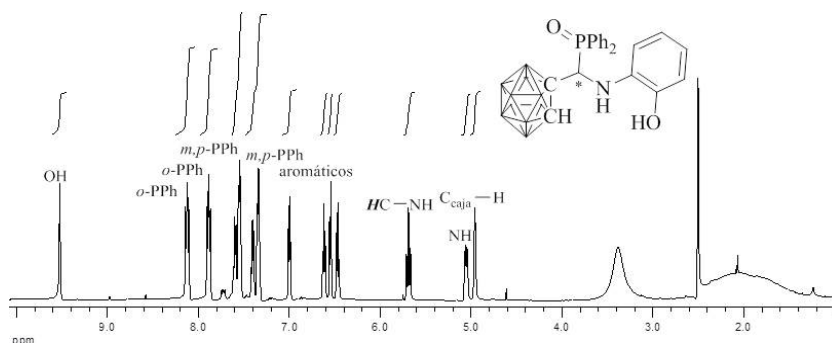
$^1\text{H}$ RMN	<b>24</b>	<b>25</b>
OH	9,52	9,70
<i>o</i> -O=PPh <sub>2</sub>	8,12; 7,89	8,05; 7,64
<i>p</i> -O=PPh <sub>2</sub>	7,58; 7,35	7,64; 7,49
<i>m</i> -O=PPh <sub>2</sub>	7,58; 7,35	7,49; 7,35
aromáticos	7,00-6,46	6,61-6,46
HC-NH	5,67	5,95
HC-NH	5,06	5,22
BH	2,60-1,40	2,90-1,40
otros	C <sub>caja</sub> H 4,96	<i>o</i> -PPh <sub>2</sub> 7,95 <i>p</i> -PPh <sub>2</sub> 7,64 <i>m</i> -PPh <sub>2</sub> 7,49

**Tabla 4.43.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **24** y **25**.

Como se ha comentado, estos compuestos presentan un carbono quiral, que es al que está unido el grupo óxido de fosfina. Por esta razón, los fenilos de este grupo son diastereotópicos y las señales multiplete para sus protones *orto*, *meta* y *para* se observan por separado en los espectros de RMN, tal como se recoge en la tabla 4.40 y se observa en el ejemplo de la figura 4.27 para **24**. Los protones aromáticos que forman parte del anillo fenilo funcionalizado aparecen en un rango de 7,00 a 6,46 ppm para ambos compuestos. Las señales del grupo CH del carbono quiral aparecen a campo más alto, a 5,67 (**24**) y 5,95 (**25**) ppm, próximas a la señal del grupo NH, que aparece a 5,06 (**24**) y 5,22 (**25**) ppm.

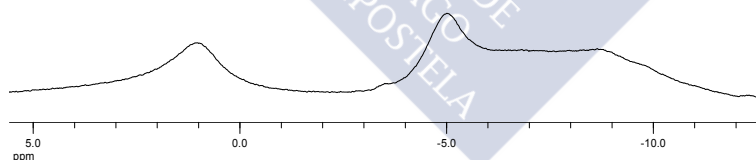
Los protones de los grupos B-H se observan a campo alto como multipletes anchos en un rango de 2,90 a 1,40 ppm.

Estos dos compuestos se diferencian en la sustitución sobre uno de los átomos de carbono de la caja. En **24**, este carbono se encuentra sin sustituir, como grupo CH, y su señal aparece como un singlete ancho a 4,96 ppm. En **25**, este carbono se encuentra sustituido con un grupo PPh<sub>2</sub>. Las señales correspondientes a este grupo aparecen a campo bajo como tres multipletes de intensidades 4:2:4 para los protones en *orto* (7,95 ppm), *para* (7,64 ppm) y *meta* (7,49 ppm ppm) al átomo de fósforo.



**Figura 4.27.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **24**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Los espectros de RMN de <sup>11</sup>B de **24** y **25** sólo han servido para establecer un rango de desplazamientos de sus señales, pues no se obtuvieron espectros suficientemente definidos. A la vista de los espectros podría establecerse un rango de entre 2 y -10 ppm, que se encuentra dentro del rango habitual para las señales de RMN de <sup>11</sup>B de compuestos *closos*. A modo de ejemplo, la figura 4.28 muestra el espectro de RMN de <sup>11</sup>B de **24**.



**Figura 4.28.** Espectro de RMN de <sup>11</sup>B de **24**.

Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P de estos compuestos muestran una única señal a 32,1 ppm para **24** y dos señales a 30,2 y 9,3 ppm para **25**. Los desplazamientos en torno a 30 ppm se corresponden con los valores habituales para fosfinas oxidadas. Por otra parte, el desplazamiento obtenido para el grupo PPh<sub>2</sub> del compuesto **25** es similar a los obtenidos para los derivados fosfina **18-23**, entre 12,7 y 11,1 ppm.

#### 4.3.8.1 Descripción de las estructuras cristalinas **24** y **25**.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos x de los compuestos **24** y **25**, por evaporación de disoluciones de los mismos en una mezcla de diclorometano y hexano. Las dos estructuras se discutirán de forma conjunta.

Las figuras 4.8 (página 67) y 4.10 (página 71) muestran respectivamente perspectivas de los compuestos **24** y **25** con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 4.44. Una selección de distancias y ángulos de enlace para estos compuestos se encuentra recogida respectivamente en las tablas 4.45 y 4.46. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S29, S30 (**24**) y S33, S34 (**25**), incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

	<b>24</b>	<b>25</b>
Fórmula empírica	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> P	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> B <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Masa molecular (g/mol)	465,51	649,67
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n	P2(1)/c
a (Å)	15,7118(8)	18,1790(11)
b (Å)	18,0778(8)	10,3115(7)
c (Å)	17,4017(9)	18,3887(12)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	91,382(3)	96,361(3)
$\gamma$ (°)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4941,3(4)	3425,8(4)
Z	8	4
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,133	0,160
Tamaño del cristal	0,29x0,29x0,08	0,32x0,22x0,06
Refl. recogidas/únicas	155222/62309 [R(int)=0,0847]	44559/6999 [R(int)=0,0717]
Datos / restr. / parámetros	62309/0/654	6999/0/441
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,007	1,029
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1=0,0638; wR <sup>2</sup> =0,1365	R1=0,0507; wR <sup>2</sup> =0,1251
Índices R (todos los datos)	R1=0,1139; wR <sup>2</sup> =0,1613	R1=0,0791; wR <sup>2</sup> =0,1397

**Tabla 4.44.** Datos cristalográficos para **24** y **25**.

En estos dos casos, el análisis por difracción de rayos X fue fundamental para la caracterización de los compuestos, ya que los productos obtenidos no fueron los esperados. Estos estudios revelaron que el compuesto **24** se puede describir como la amina derivada del compuesto base de Schiff **10**, discutido anteriormente (sección 4.3.2.1.2), con un grupo óxido de difenilfosfina conectado al carbono (ver figura 4.8,

página 67), mientras que el compuesto **25** es el compuesto **24** funcionalizado con un grupo difenilfosfina sobre el otro carbono de la caja (ver figura 4.10, página 71).

	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	Rango C-B	Rango B-B	C1 <sub>caja</sub> -C3	C2 <sub>caja</sub> -P
<b>24</b>	1,6591(19) 1,6524(18)	1,6928(19)-1,7388(19) 1,682(2)-1,7499(16)	1,750(2)-1,788(2) 1,761(3)-1,793(2)	1,5415(18) 1,5482(19)	---
<b>25</b>	1,732(3)	1,697(4)-1,736(4)	1,765(4)-1,794(4)	1,542(3)	1,873(3)
	C3-N	C3-P	N-C4 <sub>ph</sub>	C5 <sub>ph</sub> -O	P=O
<b>24</b>	1,4395(15) 1,4394(17)	1,8541(14) 1,8617(11)	1,4070(14) 1,3924(17)	1,3646(13) 1,3585(14)	1,4926(8) 1,4906(9)
<b>25</b>	1,448(3)	1,868(2)	1,408(3)	1,366(3)	1,4872(16)

**Tabla 4.45.** Selección de distancias de enlace (Å) para **24** y **25**.

	P-C <sub>ph</sub>	C2 <sub>caja</sub> -C1 <sub>caja</sub> -C3	C1 <sub>caja</sub> -C2 <sub>caja</sub> -P	C1 <sub>caja</sub> -C3-N
<b>24</b>	1,7995(13), 1,7924(13) 1,7968(15), 1,7969(14)	116,13(10) 115,62(11)	---	113,59(11) 113,52(11)
<b>25</b>	P1: 1,798(2), 1,801(2) P2: 1,827(3), 1,823(3)	117,80(18)	113,49(15)	114,04(19)
	C1 <sub>caja</sub> -C3-P	N-C3-P	C3-P-O	C3-N-C4 <sub>ph</sub>
<b>24</b>	115,98(8) 116,50(9)	104,47(9) 105,22(8)	112,34(6) 112,09(5)	124,73(10) 125,10(10)
<b>25</b>	116,11(15)	106,80(14)	113,19(10)	123,37(19)

**Tabla 4.46.** Selección de ángulos de enlace (°) para **24** y **25**.

Los parámetros estructurales de las cajas de los carboranos de estos compuestos (tabla 4.42) son los habituales para este tipo de unidades. En particular, los rangos de distancias C-B y B-B son muy parecidos a los que presentan las bases de Schiff **9-13** y **15** (tabla 4.13) y la amina derivada **11A** (tabla 4.19). Las distancias C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> deben discutirse de forma independiente, ya que dependen de los sustituyentes sobre los carbonos, como se comentó anteriormente. Así, las dos unidades independientes del compuesto **24** presentan valores de 1,6591(19) y 1,6524(18) Å, que son mayores que el rango que presentaban las bases de Schiff **9-13** y **15**, 1,622(3)-1,637(2) Å y también mayores que el valor que presenta la amina **11A**, 1,633(3) Å. Este resultado indica que el efecto debe ser debido al grupo óxido de difenilfosfina adyacente a la caja de carborano. La distancia C-C en el compuesto **25** es bastante mayor, 1,732(3) Å, tal como se espera de la sustitución del otro carbono con un átomo dador de fósforo. Este valor es mayor que el encontrado para las bases de Schiff funcionalizadas con difenilfosfina, compuestos **18** y **20-22**, en el rango 1,698(2)-1,706(2) Å, reflejando el mayor alargamiento que produce la presencia del grupo óxido de difenilfosfina adyacente.

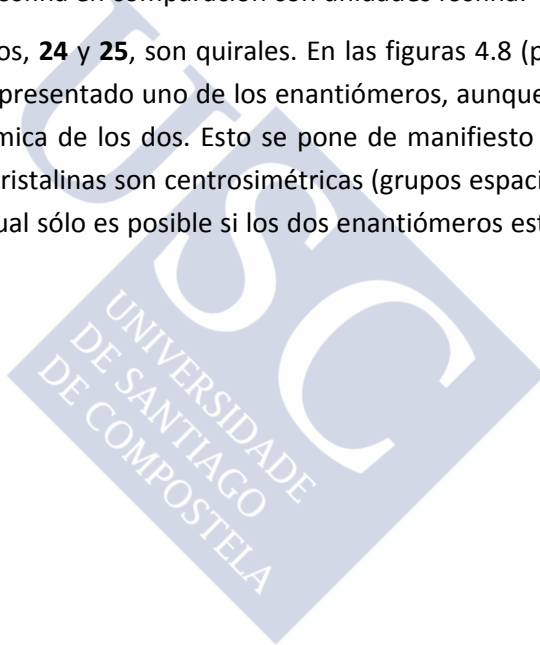
La presencia del grupo óxido de difenilfosfina tiene menos influencia en otros parámetros estructurales. Así, las distancias C-N que muestran estos compuestos,



1,4395(15) y 1,4394(17) Å para **24** y 1,448(3) Å para **25**, son muy parecidas al valor de 1,444(3) Å encontrado para la amina **11A**, tal como corresponde a un enlace sencillo C-N.

El compuesto **25** presenta un grupo difenilfosfina conectado al otro carbono de la caja del carborano. Las distancias P-C de este grupo son muy parecidas a las de los grupos difenilfosfina en las bases de Schiff funcionalizadas **18** y **20-22**. Así, tanto la distancia P-C(caja), 1,868(2) Å, como las distancias P-C(fenilo), 1,827(3) y 1,823(3) Å, son muy parecidas a las distancias que presentan los compuestos **18** y **20-22**, respectivamente 1,8783(16)-1,8902(16) Å y 1,8213(17)-1,8326(17) Å. Las unidades óxido de difenilfosfina presentes en los dos compuestos presentan distancias P-C(fenilo) ligeramente más cortas, entre 1,7924(13) y 1,801(2) Å, tal como se espera para unidades óxido de fosfina en comparación con unidades fosfina.

Los dos compuestos, **24** y **25**, son quirales. En las figuras 4.8 (página 67) y 4.10 (página 71) sólo se ha representado uno de los enantiómeros, aunque la red cristalina contiene la mezcla racémica de los dos. Esto se pone de manifiesto por el hecho de que las dos estructuras cristalinas son centrosimétricas (grupos espaciales: P21/n para **24** y P21/c para **25**), lo cual sólo es posible si los dos enantiómeros están presentes en la red.





## 5 Complejos con ligandos Base de Schiff-o-carborano.

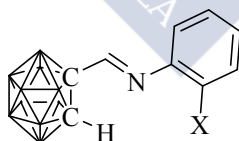
### 5.1 Discusión de resultados.

Todos los derivados imino-carborano descritos en el capítulo anterior poseen átomos potencialmente dadores, por lo que, en principio, todos ellos podrían ser usados para la obtención de compuestos de coordinación. Los ligandos obtenidos se agruparán en dos grupos para la discusión de su química de coordinación: ligandos base de Schiff sin funcionalización sobre el otro carbono de la caja (compuestos **9-15**) y ligandos base de Schiff con un grupo difenilfosfino sobre el otro carbono (compuestos **18-22**). En el primer grupo se incluirá el benzotiazol **16** y en el segundo el benzotiazol-fosfina **23** con fines comparativos. Uno de los objetivos principales es el estudio de los modos de coordinación de los ligandos en los complejos, prestando especial atención a la coordinación del grupo imino, adyacente al grupo C-carboranilo. Como se verá a continuación, la coordinación de este átomo de nitrógeno puede dar lugar a distintos procesos intramoleculares que dan lugar a la formación de especies nuevas.

#### 5.1.1 Ligandos base de Schiff sin sustituir.

Una vez obtenidas las bases de Schiff derivadas de carborano, compuestos **9-15**, se trató de estudiar su capacidad para actuar como ligandos en la formación de complejos metálicos.

La figura 5.1 muestra la estructura general de las distintas bases de Schiff obtenidas.



X= OMe **9**, OH **10**, SMe **11**, S)<sub>2</sub> **12**, SeMe **13**, Se)<sub>2</sub> **14**, NH-Tos **15**

**Figura 5.1.** Estructura general de las bases de Schiff **9-15**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

El análisis de las estructuras de los ligandos permite diseñar los experimentos de formación de los compuestos de coordinación.

(a) Las bases de Schiff obtenidas se diferencian entre sí en el grupo dador adicional X. Todas ellas presentan un grupo C-H sin sustituir sobre la caja del

carborano. Este grupo es ligeramente ácido, por lo que podría ser desprotonado empleando bases fuertes y funcionalizado por reacción con un electrófilo. Esta estrategia se utilizó para funcionalizar estos compuestos con difenilfosfina (compuestos **18-22**), por reacción del correspondiente derivado litiado con  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ . De forma similar, si se emplea un electrófilo metálico, se pueden obtener complejos organometálicos, con enlace  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-metal}$ . Esta vía se estudió para la obtención de complejos organoestánnicos con algunas de las bases de Schiff (**9**, **11** y **13**).

El derivado benzotiazol **16** es muy similar a los derivados base de Schiff. Por esta razón y para establecer comparaciones, también se utilizó el mismo método para obtener sus derivados organoestánnicos.

(b) Las bases de Schiff **12** y **14** contienen grupos disulfuro y diselenuro, respectivamente, que son fácilmente reducibles a tiolato y selenolato. Estos ligandos pueden, por tanto, implicarse en procesos de adición oxidante a sustratos metálicos en estados de oxidación bajos. Una vez producida la adición oxidante, el bis(tiolato) resultante [o bis(selenotano)] puede evolucionar mediante distintos procesos intramoleculares. En particular, se han probado sus reacciones con los precursores metálicos  $[\text{M}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ .

(c) Las bases de Schiff **9** (OMe), **11** (SMe) y **13** (SeMe) presentan grupos dadores adicionales X neutros. Por esta razón, estos compuestos podrían usarse como ligandos neutros bidentados quelato (N, X),  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ , en la obtención de aductos con distintas sales metálicas. Así, se han tratado de obtener los correspondientes aductos con cloruro de paladio.

(d) Las bases de Schiff **10** y **15** contienen grupos fácilmente desprotonables, hidroxilo y NH-tosilo, respectivamente. De esta forma, estos ligandos podrían ser desprotonados y usados como ligandos monoaniónicos potencialmente quelatantes (N, X),  $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ . Estos ligandos no llegaron a usarse para obtener compuestos de coordinación.

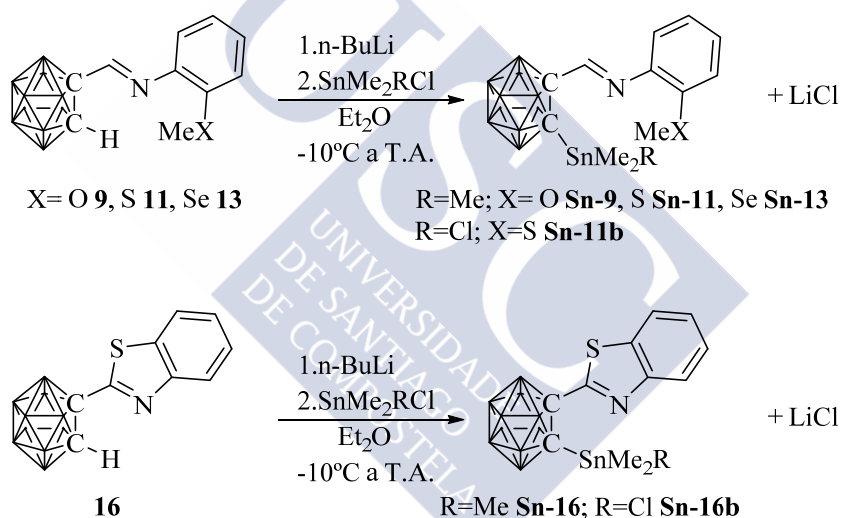
#### **5.1.1.1 Complejos de estaño con ligandos base de Schiff (Sn-9, Sn-11, Sn-11b, Sn-13) y benzotiazol (Sn-16 y Sn-16b).**

Los ligandos base de Schiff **9** (OMe), **11** (SMe) y **13** (SeMe) y el benzotiazol **16**, presentan un grupo desprotonable C-H sobre la caja del carborano y no presentan ningún otro grupo ácido. El éxito conseguido en la funcionalización de todos ellos con difenilfosfina indica que las condiciones usadas de desprotonación ( $n\text{-BuLi}$ ) no son incompatibles con otros grupos presentes (imino, tiazol). Por esta razón, decidimos aplicar la misma metodología para obtener derivados organoestánnicos de estos

ligandos. El objetivo es dirigir el átomo metálico a la caja del carborano, en la cercanía del átomo dador de nitrógeno del grupo imino (o benzotiazol), para así estudiar la capacidad coordinante de ese átomo dador. La conexión del estaño al carbono de la caja debería favorecer la coordinación del nitrógeno, ya que se formaría un anillo quelato de cinco miembros.

La síntesis de complejos organoestánicos con derivados carborano por reacción de C-litio-carboranos con electrófilos de estaño ya ha sido estudiada por otros grupos de investigación. Así, en la bibliografía se recogen varios ejemplos de carboranos sustituidos con grupos  $\text{SnMe}_3$  y  $\text{SnMe}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) sobre sus átomos de carbono<sup>113,159</sup>.

Los complejos de estaño derivados de bases de Schiff, complejos **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-11b** y **Sn-13**, y los complejos de estaño derivados del benzotiazol, complejos **Sn-16** y **Sn-16b** se prepararon siguiendo el método indicado en el esquema 5.1.

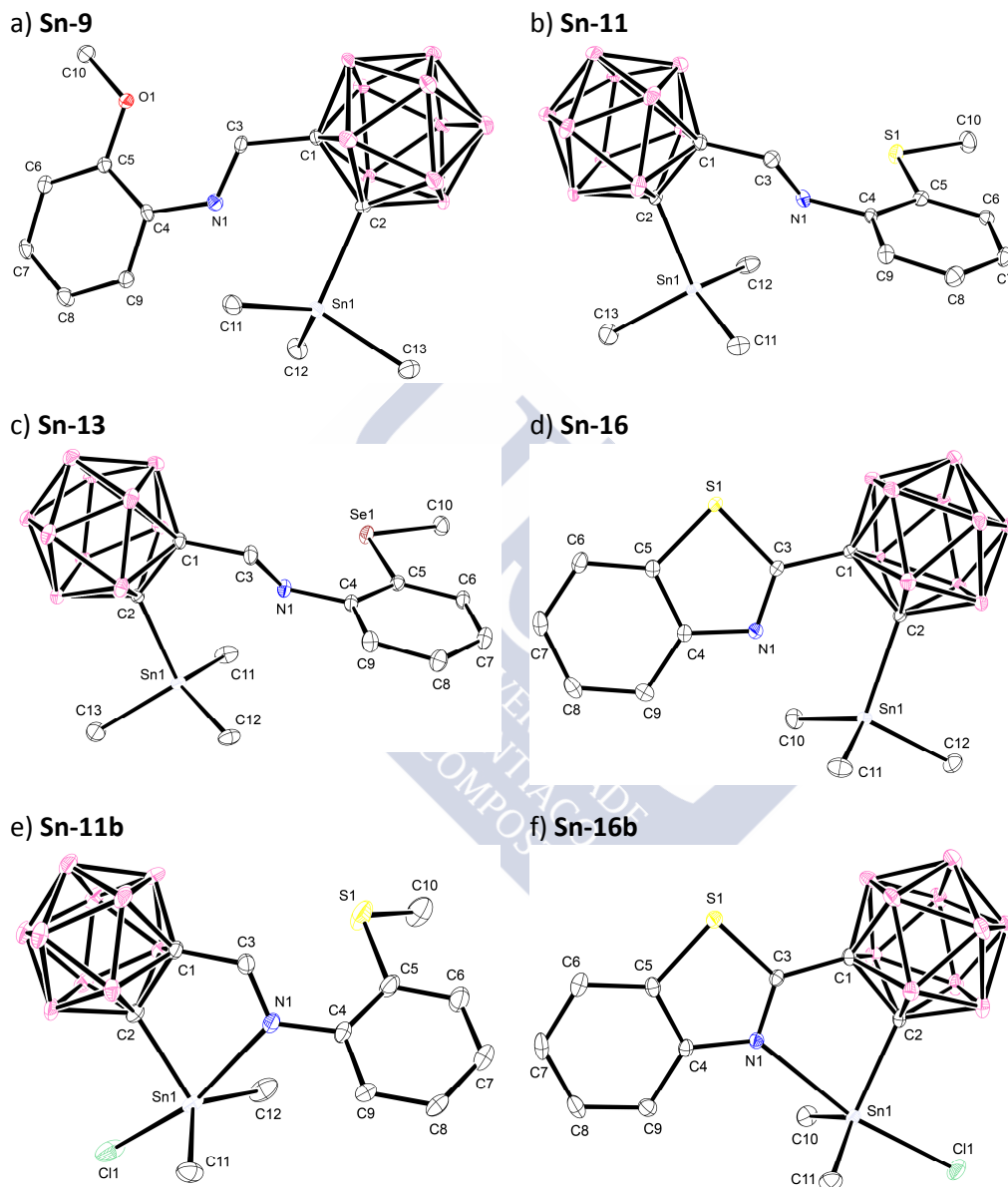


**Esquema 5.1.** Síntesis de los complejos de estaño con ligandos base de Schiff y benzotiazol. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

En todos los casos, el grupo C-H de la caja de los precursores se desprotonó usando n-BuLi como base (éter etílico,  $-10^\circ\text{C}$ ). Una vez producida la desprotonación, el intermedio litiado se trató con el electrófilo de estaño:  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  en el caso de los complejos **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16** y  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  en el caso de **Sn-11b** y **Sn-16b**. Los productos finales se obtuvieron por recristalización de los crudos de reacción con buenos rendimientos (ver detalles en sección de síntesis 5.2.1).

Una vez obtenidos, los seis complejos fueron caracterizados empleando las técnicas habituales (ver caracterización completa sección 5.3.1.1). Tanto el análisis

elemental como las distintas técnicas espectroscópicas (IR, RMN, masas) demuestran la presencia de los ligandos en los complejos. Sin embargo, no todas ellas son igual de informativas en lo que se refiere a la coordinación del átomo de estaño. En la figura 5.2 se muestra una vista de sus estructuras cristalinas.



**Figura 5.2.** Estructuras cristalinas de los complejos de estaño base de Schiff y benzotiazol.

Una cuestión problemática es el estudio de la posible interacción entre el nitrógeno imínico (o tiazolínico) con el átomo de estaño, es decir, si el átomo metálico presenta número de coordinación cuatro o cinco. Los estudios en disolución, a través

de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , son muy indicativos del número de coordinación del metal, ya que se refleja en las constantes de acoplamiento de los núcleos de  $^{117}\text{Sn}$  y  $^{119}\text{Sn}$  con los protones de los metilos,  $^2\text{J}(\text{H-Sn})$ , y con el carbono de los metilos,  $^1\text{J}(\text{C-Sn})^{160}$ . Tal como se indica con detalle en la caracterización (sección 5.3.1.1), los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento, [ $^2\text{J}(^1\text{H-}^{117}\text{Sn})$ ,  $^2\text{J}(^1\text{H-}^{119}\text{Sn})$ ], indican que, en disolución, los derivados de trimetilestano presentan número de coordinación cuatro con geometría tetraédrica, tanto con los ligandos base de Schiff (54 Hz, 57 Hz) como con el benzotiazol (54 Hz, 56 Hz), mientras que los derivados de clorodimetilestano presentan número de coordinación cinco con geometría bipiramidal trigonal (70 Hz, 72 Hz).

Con respecto a la geometría en estado sólido, hay que destacar que la espectroscopía IR no es de ayuda, ya que la coordinación del nitrógeno dador no produce un efecto claro sobre la banda de alargamiento  $\text{C}=\text{N}$ . En este caso, el establecimiento de la geometría en estado sólido sólo fue posible por el estudio de las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X de monocristal (ver descripción detallada en sección 5.3.1.1.1). Este análisis confirma las mismas estructuras propuestas en disolución, es decir, con geometría tetraédrica para los derivados de  $-\text{SnMe}_3$  y con geometría bipirámide trigonal para los derivados de  $-\text{SnMe}_2\text{Cl}$ , si bien los enlaces  $\text{Sn-N}$  son débiles (ver figuras 5.2, página 146). El estudio por difracción de rayos X permite realizar un estudio más detallado sobre la interacción  $\text{Sn-N}$  (ver sección 5.3.1.1.1), a través del cual se concluye que en los derivados de trimetilestano, sin enlace  $\text{Sn-N}$ , se puede proponer una interacción débil intramolecular  $\text{Sn}\cdots\text{N}$  que distorsiona ligeramente el poliedro de coordinación del metal.

Estos resultados indican que el átomo de N de los grupos imino y benzotiazol sólo se implica en la coordinación cuando el átomo de estaño es suficientemente electrófilo. En estos casos, la naturaleza del fragmento metálico juega un papel muy importante. El grupo trimetilestano no es suficientemente electrófilo como para forzar la coordinación del átomo de nitrógeno, a diferencia del grupo clorodimetilestano, que tiene mayor electrofilia por efecto del cloro. Este mismo resultado fue observado por Lee y colaboradores, en sus estudios sobre complejos organoestánicos derivados del ligando  $1\text{-CH}_2\text{NMe}_2\text{-carborano}$ , es decir, con un grupo dador dimetilamino conectado a la caja del carborano por un puente metileno. En su caso, al igual que para los compuestos de estaño presentados en este trabajo, los derivados del fragmento  $\text{SnMe}_3$  se describen como tetraédricos, sin enlace  $\text{Sn-N}$ , mientras que los derivados del fragmento  $\text{SnMe}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) presentan una geometría bipiramidal trigonal, con enlace  $\text{Sn-N}^{159b}$ .

La bibliografía no recoge ejemplos de estructuras de derivados organoestánnicos con ligandos orgánicos análogos a nuestras bases de Schiff o benzotiazol, por lo que resulta complicado valorar el efecto del grupo carborano sobre el átomo dador de nitrógeno. Los pocos ejemplos disponibles, con derivados oxazolina en *orto* a los mismos fragmentos de estaño<sup>161</sup>, muestran un comportamiento parecido, por lo que parece que el efecto de la unidad carborano es, en este caso, menor.

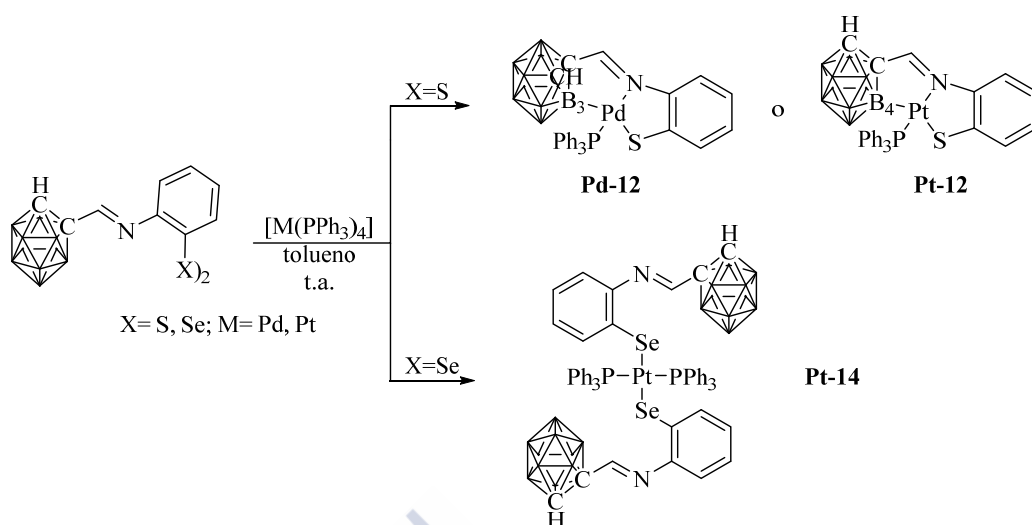
#### 5.1.1.2 Complejos derivados de las bases de Schiff **12** y **14**. Complejos Pd-**12**, Pt-**12** y Pt-**14**.

Las bases de Schiff **12** y **14** contienen un grupo disulfuro y diselenuro, respectivamente, lo que permite utilizar otros métodos sintéticos para obtener sus complejos metálicos. La rotura de enlaces dicalcogenuro E-E (E= S, Se, Te) por reacción con complejos de metales de transición en estados de oxidación bajos es una de las reacciones típicas de los dicalcogenuros orgánicos<sup>162</sup>. Los productos finales de estas adiciones oxidantes pueden ser tanto especies monómeras como polímeras a través de puentes tiolato, dependiendo tanto del disulfuro orgánico como del fragmento metálico. Unos de los precursores metálicos más explorados son los compuestos de paladio y platino cero  $[M(PPh_3)_4]$ , M= Pd, Pt. En el caso del precursor de paladio, se sabe que la adición oxidante de disulfuros de arilo da lugar a dos tipos de productos: dímeros a través de puentes tiolato, como en el complejo  $[Pd_2(SPh)_4(PPh_3)_2]$ , obtenido por adición oxidante de disulfuro de fenilo, o bien monómeros del tipo  $[Pd(SAr)_2(PPh_3)_2]$ <sup>163</sup>. Estos monómeros se favorecen cuando el carácter electrón-atrayente del arilo (Ar) aumenta, como con perfluorofenilo<sup>164</sup> o con derivados de nitro-arilo<sup>163</sup>. El precursor de platino,  $[Pt(PPh_3)_4]$  tiene una mayor tendencia a dar bis(tiolatos) monómeros, en comparación con paladio, lo que se pone de manifiesto por el aislamiento de  $[Pt(SPh)_2(PPh_3)_2]$  por reacción con disulfuro de fenilo<sup>163</sup>.

En nuestros casos y a la vista de lo expuesto anteriormente, se espera que la reacción entre los dicalcogenuros **12** y **14** con los precursores  $[M(PPh_3)_4]$ , M= Pd, Pt, dé lugar a los correspondientes bis(calcogenatos) monómeros. El interés de realizar estas reacciones se centra en el análisis de cómo los productos iniciales de la adición oxidante pueden evolucionar. Estas evoluciones dependen fundamentalmente de si el átomo dador de nitrógeno del grupo imino con el que cuentan estos ligandos es capaz de coordinar al átomo metálico o no.

De esta forma, se llevaron a cabo las reacciones de las bases de Schiff disulfuro (**12**) y diselenuro (**14**) con los precursores de paladio y platino (0),  $[M(PPh_3)_4]$ , M= Pd, Pt, tal como se indica en el esquema 5.2.





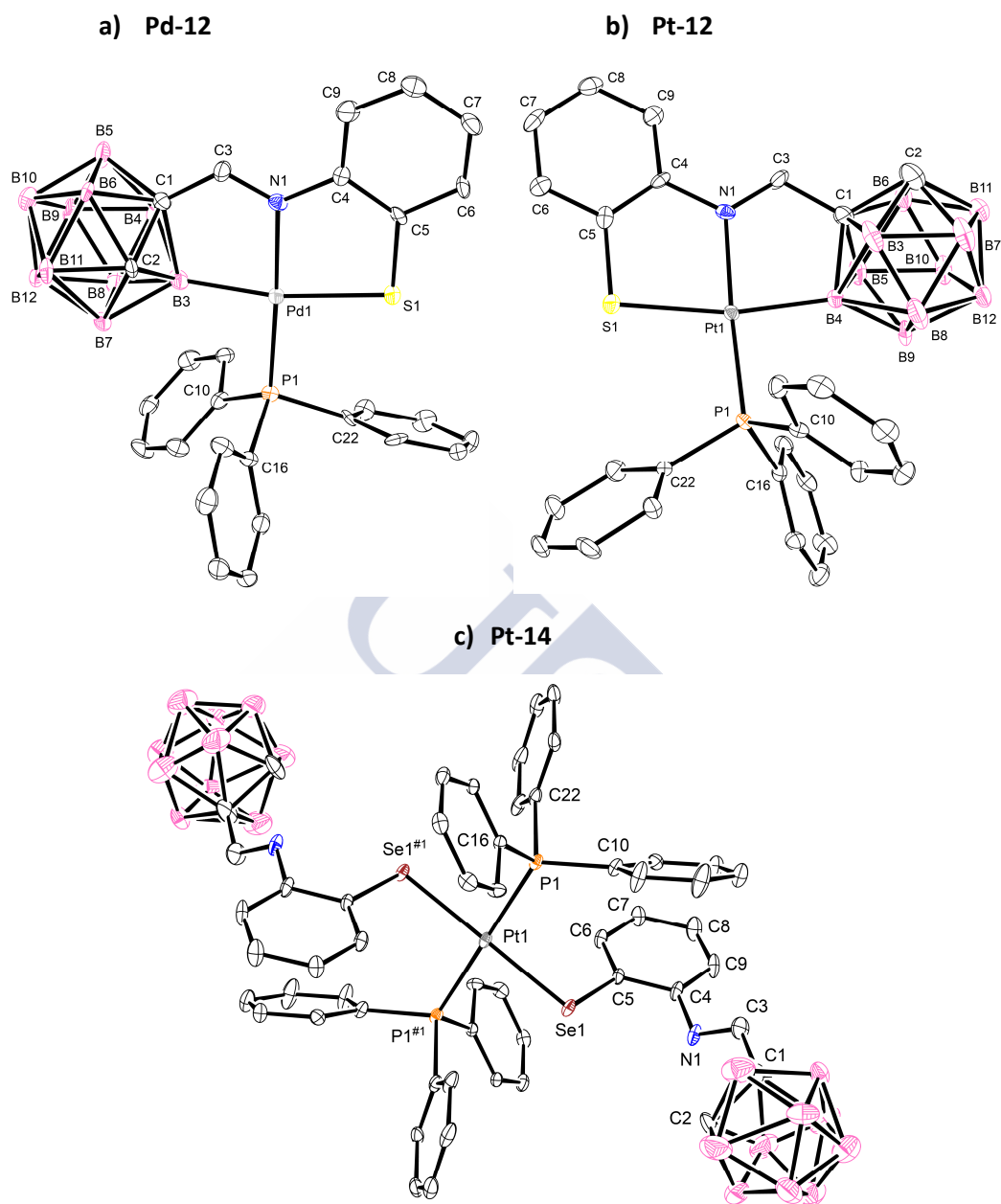
**Esquema 5.2.** Síntese de los complejos **Pd-12**, **Pt-12** y **Pt-14**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

También se llevó a cabo la reacción entre el diselenuro **14** y el precursor de paladio [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. Desafortunadamente, en este caso no fue posible aislar ningún complejo.

Una vez obtenidos y purificados los productos de reacción (ver sección de síntesis 5.2.2), los complejos fueron caracterizados utilizando las técnicas habituales. En estos casos, la obtención de monocristales adecuados para el estudio de sus estructuras cristalinas por difracción de rayos X fue fundamental para la caracterización inequívoca de los compuestos. Las estructuras de estos compuestos se muestran de forma simplificada en el esquema 5.2 anterior, mientras que la figura 5.3 muestra vistas de las estructuras moleculares de los compuestos. Una descripción detallada de las estructuras se encuentra en la sección de caracterización 5.3.1.2.

Como puede observarse, los complejos derivados del disulfuro **12** presentan un átomo metálico (paladio o platino) en estado de oxidación dos, en un entorno plano cuadrado. El metal se coordina a un ligando tiolato que se comporta como dianiónico tridentado quelato (S, N, B) y a un ligando trifenilfosfina neutro que completa la esfera de coordinación. Estos complejos responden a la fórmula [M(**12**<sub>1/2</sub>-κ<sup>3</sup>S,N,B)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; M=Pd, Pt.

Es importante destacar que estos complejos **Pd-12** y **Pt-12** representan los primeros ejemplos conocidos de complejos de paladio y platino con entorno de coordinación [M(BNSP)], M= Pd, Pt.



**Figura 5.3.** Estructuras cristalinas de **Pd-12**, **Pt-12** y **Pt-14**.

El hecho de que ambos complejos **Pd-12** y **Pt-12** presenten enlaces metal-boro, indica que ha ocurrido un proceso de metalación sobre la caja del carborano. Tal como se comentó en la introducción (apartado 1.3.2.2.2.3), estos procesos de metalación a grupos B-H del clúster carborano ya han sido descritos anteriormente en la bibliografía. La mayoría de los casos se producen de forma intramolecular, tras haberse coordinado el átomo metálico a un átomo dador de una rama lateral

conectada al propio carborano. En nuestros casos, el acercamiento del grupo B-H al átomo metálico se produce una vez que el átomo de nitrógeno del grupo imino se haya coordinado al metal. Esta coordinación del nitrógeno está a su vez favorecida, por efecto quelato, por la coordinación del azufre (tiolato), lo que ocurre en una primera etapa, por adición oxidante del enlace disulfuro al metal de valencia cero.

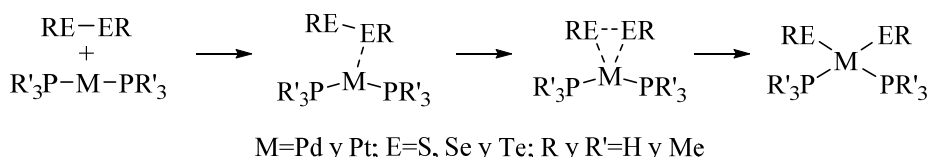
Estas metalaciones se producen, preferentemente, sobre las posiciones de menor densidad de carga del clúster (B3, B6)<sup>87,88,89</sup>, si bien también se conocen antecedentes de metalaciones sobre otras posiciones (B4)<sup>93</sup>. En nuestros casos, el análisis por rayos X de los productos obtenidos revela que el compuesto **Pd-12** sufrió la metalación sobre la posición habitual B3, mientras que el compuesto **Pt-12** está metalado sobre la posición B4, aunque no parece haber un motivo claro para ello. Debido a lo inesperado del resultado, la estructura fue medida dos veces, a partir de dos monocristales diferentes de dos reacciones diferentes, obteniéndose en ambos casos la misma estructura. El resto de los análisis realizados a los complejos **Pd-12** y **Pt-12** confirman las estructuras, tanto en sólido como en disolución. En particular, los distintos patrones obtenidos para ambos compuestos por RMN de <sup>11</sup>B apoyan que la metalación ha ocurrido sobre posiciones diferentes, como indica el análisis por rayos X (ver caracterización 5.3.1.2.1).

El complejo derivado del diselenuro **14**, **Pt-14**, presenta también un átomo de platino en estado de oxidación dos, en un entorno plano cuadrado. En este caso, el metal se coordina a dos unidades aniónicas selenolato, obtenidas por disociación del enlace diselenuro de **14**, y a dos ligandos neutros trifenilfosfina, en disposición *trans*. En este caso, el calcogenato actúa como monodentado terminal. El resto de los análisis realizados, tanto en estado sólido como en disolución, confirman la misma estructura (ver caracterización 5.3.1.2).

Tomando todas estas observaciones en consideración, se ha propuesto una posible racionalización del proceso, que se indica en el esquema 5.3.

Teniendo en cuenta la reactividad de los precursores metálicos usados, es probable que la reacción comience con una adición oxidante de un fragmento de 14 electrones [M(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], M= Pd, Pt, al enlace dicalcogenuro E-E, E= S, Se (paso I, esquema 5.3).





**Esquema 5.4.** Adición oxidante de dicalcogenuros a  $[\text{M}(\text{PR}_3)_2]$ ;  $\text{M}=\text{Pd, Pt}$ .

De esta forma, esperamos que el paso I mostrado en el esquema 5.3 dé lugar al bis(calcogenato) cinético *cis*. Este compuesto podría isomerizar al derivado termodinámicamente más estable *trans*, tal como se observa para derivados de arilo sin átomos dadores adicionales. Este parece ser el camino que toma el selenolato de platino **Pt-14**, quedando retenido en esta forma (paso II esquema 5.3). Alternativamente, el complejo puede evolucionar disociando una fosfina y coordinando al nitrógeno del grupo imino de uno de los ligandos tiolato-imino-carborano, formando un anillo quelato de cinco miembros (paso III esquema 5.3). La coordinación del grupo imino acerca al átomo metálico al clúster carborano, lo que le permite interaccionar con los grupos B-H. Es posible que se establezca una interacción pseudoagóstica con el H del grupo B-H a metalar, ya que este tipo de interacciones parecen ser el primer paso para procesos de activación C-H y muchos procesos catalíticos. En este punto, el complejo evoluciona al producto final, eliminando una molécula de tiol (RSH). Es complicado saber el mecanismo preciso por el que ocurre esta transformación, ya que existen distintas rutas posibles. En el esquema se ha indicado el camino concertado de la activación B-H, proceso que ocurriría sin cambios en el estado de oxidación del metal<sup>167</sup>. En este proceso, el tiolato en posición contigua se implica en la activación del grupo B-H, de forma que el enlace metal-boro se forma a la vez que se elimina el tiol RSH. En una última etapa, una molécula de trifenilfosfina ocupa el lugar vacante.

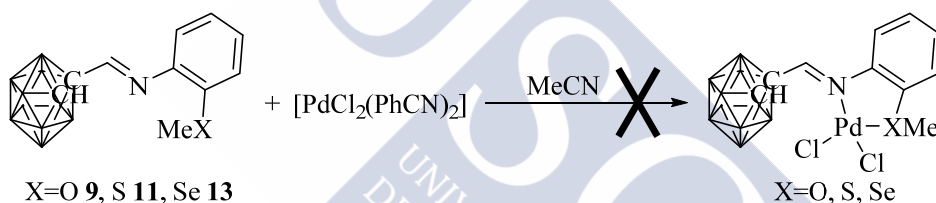
Existen otras rutas posibles que darían cuenta de la formación del producto final, aunque no se han representado en el esquema 5.3. Un mecanismo alternativo podría ocurrir por adición oxidante al grupo B-H seguida de eliminación reductora del tiol RSH. Este mecanismo implica la oxidación del metal de +2 a +4 en una primera etapa, por lo que parece menos probable (al menos en el caso del paladio).

Tal como se ha expuesto, parece que la coordinación del nitrógeno es fundamental para la evolución del complejo. El hecho de que en el caso del selenolato de platino **Pt-14** no se haya producido la metalación a un grupo B-H, indica que en este caso no se ha producido la previa coordinación del nitrógeno imínico, a pesar de que está favorecida por efecto quelato. Parece que el cambio de azufre por selenio en la esfera de coordinación del átomo de platino hace que el metal tenga menos

tendencia a coordinar al átomo de nitrógeno, paso necesario para la metalación de la caja.

### 5.1.1.3 Complejos derivados de las bases de Schiff **9**, **11** y **13**. Complejos Pt-**9**, Pt-**11** y Pt-**13**.

Las bases de Schiff **9**, **11** y **13** presentan grupos imino conectados a través de un puente fenileno a grupos neutros éter, tioéter o selenoéter, respectivamente. De esta forma, las ligandos podrían coordinarse a átomos metálicos a través de sus átomos dadores (N, X; X=O, S, Se) formando anillos quelato de cinco miembros. La propia geometría de los compuestos favorece, por tanto, su actuación como ligandos neutros bidentados quelato. La experiencia adquirida con las bases de Schiff **12** y **14** indica que una vez formado el quelato, el complejo puede evolucionar metalando posiciones vecinas, que puedan aproximarse al átomo metálico. Por esta razón se han tratado de obtener los correspondientes aductos con cloruro de paladio, tal como se indica en el esquema 5.5.



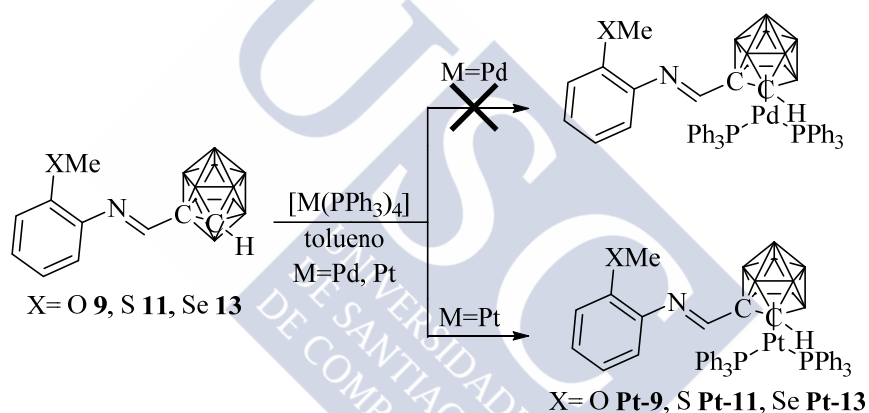
**Esquema 5.5.** Síntesis de aductos de paladio. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Estas reacciones se han realizado utilizando el precursor de paladio no comercial  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ , que fue previamente obtenido en el laboratorio utilizando el método descrito en la bibliografía<sup>168</sup>. Este es un precursor muy útil en la química de paladio, ya que los ligandos lábiles benzonitrilo (PhCN) son fácil y cuantitativamente sustituidos por otros ligandos como fosfinas y aminas, produciendo complejos sustituidos en posiciones *cis*. De esta forma, se trató de formar los correspondientes aductos por desplazamiento de los ligandos benzonitrilo. Desafortunadamente, los reactivos se recuperan inalterados después de prolongados tiempos de agitación.

Un análisis de la bibliografía indica que las bases de Schiff análogas orgánicas (con sustitución del grupo carborano por un anillo fenilo), sí son capaces de formar aductos estables con cloruro de paladio. Así, se han descrito los aductos  $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C=N-C}_6\text{H}_4\text{-SMe})]$  y  $[\text{PdCl}_2(\text{Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{-C=N-C}_6\text{H}_4\text{-SMe})]$ , obtenidos por reacción entre los ligandos y tetracloropaladato sódico<sup>169</sup>. El análisis de los productos (incluyendo caracterización estructural por difracción de rayos X para el segundo de ellos) indica

que se trata de los aductos esperados, con el ligando actuando como bidentado quelato (N, S). Estos resultados indican que la capacidad coordinante de nuestros ligandos carborano es menor que la de sus análogos orgánicos. Parece que la unidad electrón-atrayente C-carboranilo reduce la capacidad coordinante del nitrógeno imínico, de forma que ahora los ligandos no son capaces de estabilizar a los aductos.

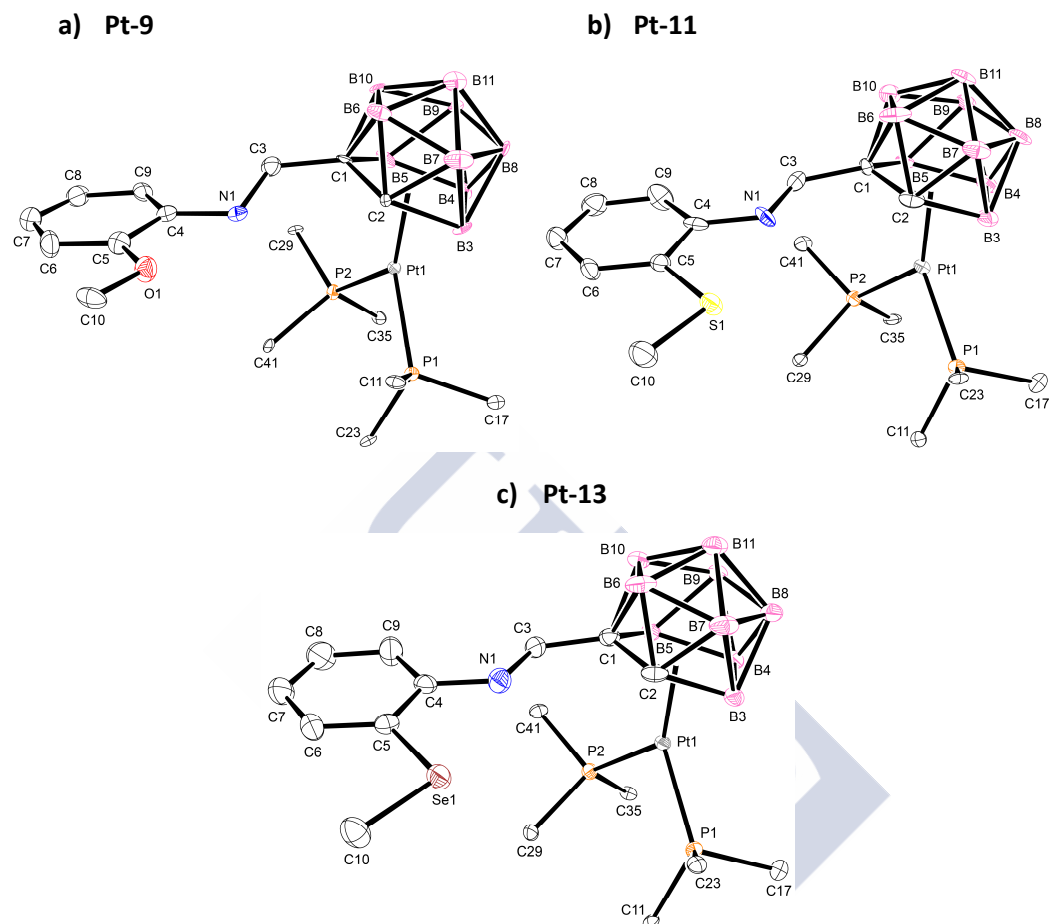
A la vista de los resultados obtenidos, se pensó en utilizar los precursores metálicos de valencia cero  $[M(PPh_3)_4]$ ,  $M = Pd, Pt$ , utilizados con éxito con el disulfuro **12** y el diselenuro **14**. Estos precursores favorecen los procesos de adición oxidante, por lo que se pensó que los grupos neutros de los ligandos, éter (**9**), tioéter (**11**) o selenoéter (**13**), se coordinarían en primer lugar, favoreciendo la adición oxidante a algún grupo C-H o B-H cercano, lo que produciría la estabilización del ligando en la esfera de coordinación del átomo metálico. Con esta idea, se realizaron las reacciones que se indican en el esquema 5.6.



**Esquema 5.6.** Síntesis de los complejos **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-13**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Las reacciones con el precursor de paladio no dieron lugar a la formación de complejos, incluso realizando las reacciones en caliente (50 °C). En estos casos, las bases de Schiff se recuperan inalteradas. Sin embargo, las reacciones a temperatura ambiente con el precursor de platino,  $[Pt(PPh_3)_4]$ , dieron lugar en los tres casos a nuevos productos, que fueron purificados por cromatografía en columna (ver detalles en la sección 5.2.3). Estos productos fueron recrystalizados y sus estructuras estudiadas por difracción de rayos X. El análisis de estas estructuras reveló que se trataba de los platina-carboranos resultado del reemplazo del grupo B-H en posición B3 (unido a los dos carbonos de la caja) por un grupo  $[Pt(PPh_3)_2]$ , tal como se representa de forma simplificada en el esquema 5.6. La figura 5.4 muestra las

estructuras moleculares de estos compuestos. Una descripción detallada de las estructuras puede encontrarse en la sección 5.3.1.3.



**Figura 5.4.** Estructuras cristalinas de **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-13**.

En estos complejos, el platino está estado de oxidación +2 y se coordina a la cara abierta  $C_2B_3$  del anión dicarballuro derivado de las bases de Schiff **9**, **11** y **13**, completando su esfera de coordinación con dos coligandos trifenilfosfina. De esta forma, ninguno de los átomos dadores de la rama lateral coordina al centro metálico.

La obtención de estos complejos implica la degradación previa de los ligandos de *closo* a *nido*. Tal como se comentó anteriormente, estas bases de Schiff adyacentes a grupos C-carboranilo se degradan a las especies abiertas *nido* con gran facilidad, simplemente por tratamiento con disolventes nucleófilos como metanol, por ejemplo, pero permanecen inalteradas como *closo* en disolventes no dadores. El hecho de que se haya utilizado un disolvente no nucleófilo (tolueno), tal como se indica en el esquema 5.6, y que las reacciones sólo tengan lugar con el reactivo de platino, pero no



con el de paladio, lleva a pensar que es el propio precursor metálico,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ , o alguna especie formada a partir de éste por disociación de fosfinas, el que actúa como agente deboronante, abstrayendo un grupo B-H en una primera etapa de la reacción. Esta explicación justifica porqué la reacción no ocurre en el caso del precursor de paladio, ya que el precursor de platino posee mayor densidad electrónica y es más nucleófilo. Las moléculas de trifenilfosfina, que se pueden disociar de los fragmentos metálicos, tampoco pueden ser consideradas los agentes deboronantes, ya que están presentes en ambas reacciones.

De todas formas, la formación de las especies *nido* no es suficiente para producir directamente los productos finales, ya que este anión debe ser todavía desprotonado para dar lugar a la especie dianiónica dicarballuro, a la que se coordina el fragmento  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ . El consumo del precursor de platino en estos procesos se refleja en un bajo rendimiento en todos los casos, 28, 29 y 29 %, respectivamente.

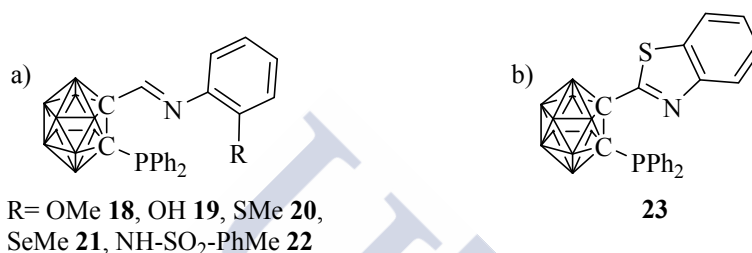
Tal como se ha comentado en la introducción teórica, la bibliografía recoge la síntesis de muchos ejemplos de metalacarboranos de este tipo. De todas formas, el método de síntesis más habitual consiste en partir de los derivados *nido* y hacerlos reaccionar con el fragmento metálico. La formación inesperada de este tipo de derivados no es habitual en la bibliografía, debido a que la formación del derivado *nido* a partir del *closa* requiere el empleo de agentes deboronantes. Uno de los pocos casos descritos en los que se obtiene un derivado metala-borano por reacción de un ligando *closa* con un precursor metálico en medio neutro lo proporcionan, precisamente, los dos únicos ejemplos de ligandos base de Schiff derivados de carborano. En estos casos, tal como se comentó en la introducción, la reacción de los ligandos *closa*-imino-carborano con el precursor de titanio  $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$  en tolueno, dio lugar a los correspondientes titana-carboranos (ver esquema 1.27, página 30). En estos casos, la degradación de las especies *closa* a *nido* tiene lugar por ataque de las especies  $\text{Me}_2\text{NH}$  generadas *in situ*.

Como puede observarse, los derivados carborano funcionalizados con grupos bases de Schiff sobre sus carbonos, poseen una gran tendencia a evolucionar a las especies abiertas *nido*, por lo que deben ser manejados en medios no nucleófilos. En cualquier caso, los compuestos obtenidos de platino **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-13**, son los primeros ejemplos en los que la degradación del clúster se ha producido por el ataque de un fragmento metálico.

## 5.1.2 Ligandos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina.

### 5.1.2.1 Ligandos imino-fosfina.

Las bases de Schiff **9** (OMe), **10** (OH), **11** (SMe), **13** (SeMe) y **15** (NHTos) fueron funcionalizadas con un grupo difenilfosfina sobre el otro carbono de la caja dando lugar a las imino-fosfinas **18-22** (sección 4.1.2.1.3), las cuales se muestran en la figura 5.5a. Por otra parte, el benzotiazol **16**, derivado de la base de Schiff **12** (S-S), también fue funcionalizado con un grupo difenilfosfina sobre el otro carbono de la caja, lo cual produjo el compuesto **23**, que se muestra en la figura 5.5b.



**Figura 5.5.** (a) esquema de las imino-fosfinas **18-22**; (b) esquema del benzotiazol-fosfina **23**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Todos estos compuestos presentan átomos dadores de distintos tipos, por lo que pueden utilizarse para obtener compuestos de coordinación.

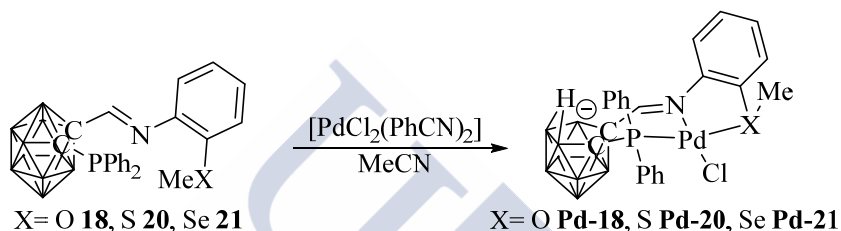
Las imino-fosfinas **18-22** presentan tres átomos dadores, por lo que podrían actuar como ligandos tridentados potencialmente quelatantes, ya que la propia estructura de los compuestos favorece ese modo de coordinación. De ellos, los ligandos **19** (OH) y **22** (NH), presentan grupos desprotonables, por lo que podrían actuar como ligandos aniónicos (P, N, X), X=O, N, mientras que los ligandos **18** (OMe), **20** (SMe) y **21** (SeMe), podrían actuar como tridentados neutros potencialmente quelatantes (P, N, X), X=O, S, Se. Aunque todos ellos pueden usarse para obtener complejos, sólo se han usado los derivados neutros **18**, **20** y **21** para obtener complejos con precursores de paladio y platino en estados de oxidación +2.

Por otra parte, el benzotiazol-fosfina **23** podría actuar como un ligando neutro bidentado (P, N). Este compuesto se usó para obtener un compuesto con un precursor de paladio +2 y así establecer una comparación con los ligandos imino-fosfina neutros.

Las imino-fosfinas neutras **18**, **20** y **21** nos permiten profundizar en el estudio de la capacidad coordinante del grupo imino, adyacente a la unidad C-carboranilo. Se recordará que los precursores de estos tres compuestos, las bases de Schiff sin funcionalizar **9**, **11** y **13**, se probaron sin éxito como potenciales ligandos (N, X), X= O, S, Se (sección 5.1.1.3). En aquellos casos, los ligandos no fueron capaces de estabilizar

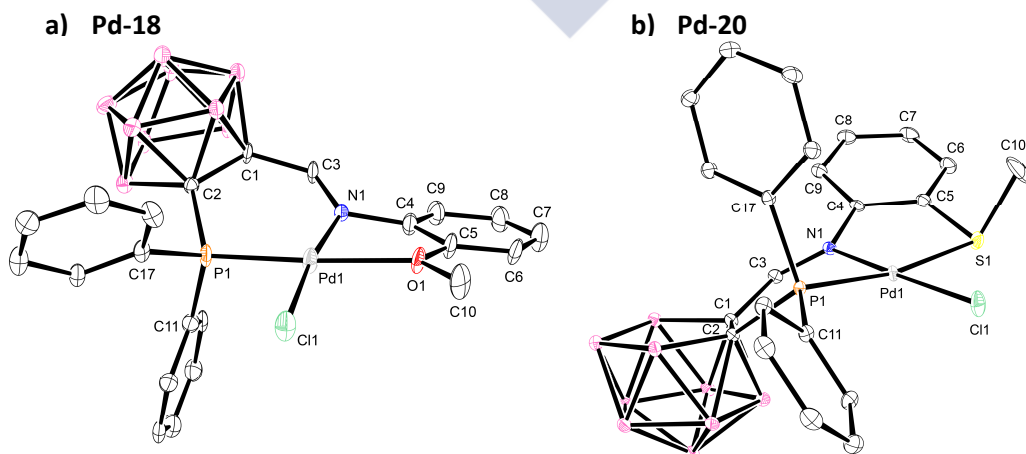
aductos con cloruro de paladio, mostrando la poca capacidad dadora de los grupos funcionales presentes. Parece que los grupos éter (**9**), tioéter (**11**) y selenoéter (**13**) no son suficientemente coordinantes para ofrecer un primer lugar de anclaje al ligando, que le permita después favorecer la coordinación del nitrógeno imínico por efecto quelato. La funcionalización de estos derivados con grupos difenilfosfina, compuestos **18**, **20** y **21**, les aporta un grupo más coordinante, que podría actuar como primer lugar de coordinación al átomo metálico y forzar, de esta forma, la coordinación del resto de los átomos dadores por efecto quelato.

Para realizar estos estudios, se hicieron reaccionar los compuestos **18**, **20** y **21** con el precursor de paladio  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]^{168}$ , tal como se indica en el esquema 5.7.



**Esquema 5.7.** Síntesis de los complejos **Pd-18**, **Pd-20** y **Pd-21**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Estas reacciones se realizaron en acetonitrilo seco, bajo atmósfera inerte de argón (ver sección 5.2.4), obteniéndose los complejos **Pd-18**, **Pd-20** y **Pd-21**. Una vez purificados, los complejos fueron caracterizados usando las técnicas habituales. En el caso de los complejos **Pd-18** y **Pd-20** fue posible estudiar su estructura por difracción de rayos X, lo cual fue de gran utilidad para la caracterización de los productos. Las estructuras simplificadas de los complejos se muestran en el esquema 5.7 anterior, mientras que la figura 5.6 muestra las estructuras moleculares de los compuestos **Pd-18** y **Pd-20**.



**Figura 5.6.** Estructuras cristalinas de los complejos **Pd-18** y **Pd-20**.

Las estructuras revelan que los ligandos utilizan los tres átomos dadores para coordinar al mismo átomo de paladio, y que las unidades *orto*-carborano se han degradado de la forma cerrada *closo* a la abierta *nido*, eliminando uno de los boros conectado a los dos átomos de carbono. De esta forma, el ligando se comporta como aniónico tridentado quelato. El átomo de paladio, en estado de oxidación +2, completa su esfera de coordinación plano-cuadrada con un ligando aniónico cloro.

En el caso del complejo **Pd-21**, la caracterización por métodos espectroscópicos sugiere la misma estructura que en los otros casos (ver caracterización 5.3.2). En particular, destacan las evidencias que las distintas técnicas aportan sobre el paso de *closo* a *nido*. Así, los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de los tres compuestos muestran señales en un rango propio de derivados abiertos *nido*, de -0,5 a -31,9 ppm. La técnica de RMN de  $^1\text{H}$  permite localizar el hidrógeno puente B-H-B presente en la cara abierta  $\text{C}_2\text{B}_3$ , como singletes anchos entre -1,92 y -2,08 ppm. Por último y como se vio otras veces, la posición de las bandas  $\nu(\text{B-H})$  en los espectros de IR también indica la degradación de *closo* a *nido*. Estas bandas aparecen entre 2555 y 2524  $\text{cm}^{-1}$ , desplazados a números de onda menores con respecto a los ligandos libres *closo* (entre 2631 y 2542  $\text{cm}^{-1}$ ), lo que indica la degradación a *nido*.

El análisis de la bibliografía indica que la degradación de *closo* a *nido* por coordinación a un átomo metálico ya se había observado para otros ligandos bidentados carborano con grupos dadores neutros sobre los dos átomos de carbono de la caja. En particular, tal como se indicó en la introducción, este fenómeno ha sido ampliamente descrito para ligandos carborano con dos grupos fosfina sobre los carbonos de la caja, y, en menor medida, para ligandos con dos grupos tioéter o con un grupo fosfina y uno tioéter. En esos casos, la explicación aceptada es que la coordinación del ligando bidentado al átomo metálico retira carga del clúster, lo que produce un aumento en la electrofilia de los boros conectados a los carbonos de la caja. Así, estas posiciones se hacen más susceptibles a ser abstraídas por ataque nucleófilo, lo cual ocurre simplemente en presencia de disolventes dadores, como etanol o acetonitrilo.

Estos antecedentes bibliográficos permiten proponer que nuestros ligandos deben coordinarse al átomo metálico en una primera etapa como ligandos neutros *closo*, para evolucionar después a los derivados *nido* por ataque del disolvente dador (acetonitrilo).

De las tres posiciones de coordinación que presentan nuestros ligandos **18**, **20** y **21**, la que probablemente se unirá al átomo metálico en una primera etapa será el grupo fosfina. Esta propuesta se basa en la experiencia acumulada con los ligandos base de Schiff sin sustituir, que no son capaces de producir quelatos estables en las mismas condiciones (ver sección 5.1.1).

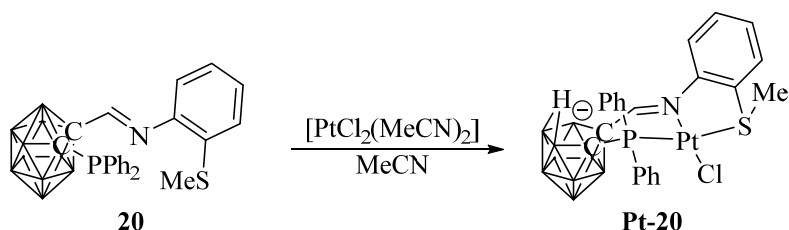
Tal como se indicó en la introducción teórica, la degradación de *closo* a *nido* no ha sido observada nunca para ligandos monodentados, por lo que se puede proponer que el grupo imino debe coordinarse al átomo de paladio en una segunda etapa, desplazando al segundo ligando benzonitrilo. Teniendo en cuenta el carácter poco coordinante de los grupos dadores adicionales éter (**18**), tioéter (**20**) o selenoéter (**21**), no es probable que estos grupos desplacen entonces al ligando cloro dando lugar a un complejo catiónico. Es más probable que la coordinación bidentada quelato (P, N) del ligando lo active para que el acetonitrilo usado como disolvente lo degrade de *closo* (neutro) a *nido* (aniónico), lo cual, a su vez, favorece el posterior reemplazo del ligando cloro por el grupo adicional neutro.

Se trató de aislar el intermedio del proceso de degradación, es decir, el complejo con el ligando imino-fosfina coordinado como quelato (P, N) bajo su forma *closo*. Para ello, se repitió la reacción con el ligando **21** en un disolvente no nucleófilo (tolueno), aunque el complejo obtenido resultó ser el mismo, **Pd-21**. Es posible que en este caso, la degradación de *closo* a *nido* ocurra por efecto de los ligandos benzonitrilo, disociados del precursor de paladio. Además, hay que recordar que la conexión del grupo imino al carbono de la caja ya favorece la degradación del clúster de *closo* a *nido*, por lo que el proceso está todavía más favorecido.

Todos estos resultados indican que la funcionalización de la caja del carborano con el grupo difenilfosfina es una forma adecuada de implicar al átomo de nitrógeno del grupo imino en la coordinación al átomo de paladio, si bien esta coordinación quelato favorece la evolución a la especie aniónica *nido*.

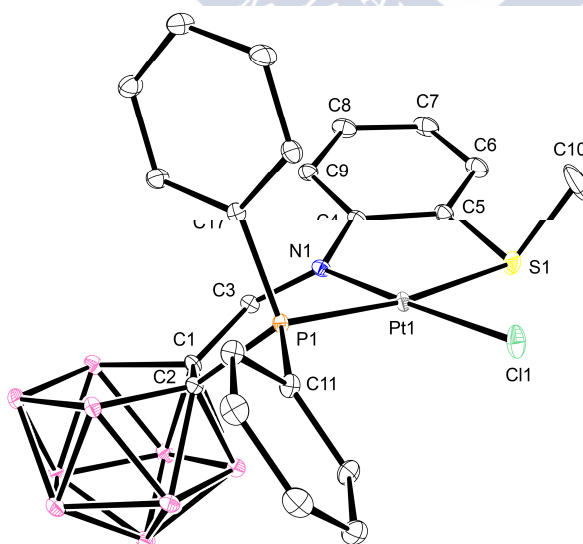
Teniendo en cuenta la facilidad con la que nuestros ligandos se degradan a *nido*, y para apoyar la idea de que la degradación de *closo* a *nido* ocurre después de la coordinación *closo*-(P,N), también se llevaron a cabo las reacciones anteriores (esquema 5.7) con relación 2:1 entre el ligando y el precursor de paladio. Así, aunque la formación de las especies *nido* en el medio de reacción podría dar lugar a especies moleculares  $\{Pd[nido-(P,N)]_2\}$ , las reacciones en relación 2:1 dieron lugar, únicamente, a los mismos complejos de paladio descritos.

Se trató de obtener además un complejo análogo de platino, con el fin de comprobar si este metal favorecía la formación de otros compuestos. Así, se llevó la reacción entre el ligando imino-fosfina **20** y el precursor de platino(II),  $[\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2]^{170}$ , en las mismas condiciones en las que se sintetizó el análogo de paladio (esquema 5.8).



**Esquema 5.8.** Síntesis del complejo **Pt-20**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a BH.

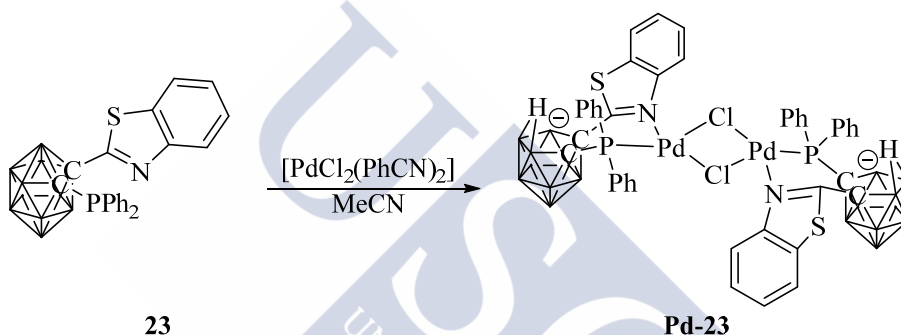
La caracterización del producto final de reacción, **Pt-20**, tanto por las técnicas espectroscópicas habituales como por difracción de rayos X, revela que se trata del análogo de **Pd-20**, es decir, con el ligando bajo su forma *nido* coordinado como tridentado quelato (P, N, S) y un ligando cloro completando la esfera de coordinación plano-cuadrada del platino. Una vista simplificada de este compuesto se indica en el esquema 5.8, mientras que una imagen de su estructura molecular se muestra en la figura 5.7. Como puede observarse, aunque en algunos casos hemos encontrado diferencias en la reactividad de los derivados de paladio y platino, en este caso la reacción da lugar al mismo producto.



**Figura 5.7.** Estructura cristalina del complejo **Pt-20**.

### 5.1.2.2 Ligando benzotiazol-fosfina.

Tal como acabamos de ver, la funcionalización con difenilfosfina sobre el carbono de la caja favorece la coordinación del nitrógeno imínico, lo cual no se conseguía únicamente con los grupos -OMe, -SMe y -SeMe. De todas formas, la presencia de esta tercera posición de coordinación en los ligandos imino-fosfina **18**, **20** y **21**, aunque poco coordinante, también ayuda a la estabilización del compuesto final. Sin embargo, el derivado benzotiazol-fosfina **23**, obtenido anteriormente, no presenta un tercer átomo dador que pueda coordinar simultáneamente al mismo átomo metálico que el nitrógeno, estabilizando su coordinación. Por esta razón, se trató de obtener un complejo paladio con este ligando utilizando las mismas condiciones usadas con las imino-fosfinas, tal como se indica en el esquema 5.9.



**Esquema 5.9.** Síntesis del complejo **Pd-23**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Aunque en este caso no ha sido posible estudiar la estructura del compuesto por difracción de rayos X, las distintas técnicas espectroscópicas usadas nos permiten proponer la estructura dímica  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{nido-23-}\kappa^2\text{P,N})]_2$  que se muestra de forma simplificada en el esquema 5.9 anterior. Al igual que ocurría con los complejos de los derivados imino-fosfina, en este caso también se observan todos los indicadores de degradación de *closo* a *nido*, como son las señales en RMN de  $^{11}\text{B}$  en el rango -0,0 a -26,4 ppm, la observación de la señal del puente B-H-B en RMN de  $^1\text{H}$  a -1,89 ppm como un singlete ancho, o la posición de la banda  $\nu(\text{B-H})$  a 2544 y 2526  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de infrarrojo.

Tal como se explicó, la degradación a *nido* sugiere la coordinación previa del ligando benzotiazol-fosfina como quelato (P, N), tal como se explicó en el caso de los derivados imino-fosfina. La evolución a la especie aniónica favorece la disociación de un cloro, de forma que el complejo final tendría número de coordinación tres. En estos casos, es muy habitual que estos compuestos dimericen a través de puentes cloro, por lo que se propone la estructura dímica indicada en el esquema 5.9.



## 5.2 Síntesis.

### 5.2.1 Síntesis de los complejos de estaño.

A continuación se detallará la síntesis del complejo de estaño **Sn-9** derivado de la base de Schiff **9**. Todos los demás complejos de estaño han sido sintetizados mediante procesos similares.

#### **Sn-9:**

En un matraz Schlenk de 50 mL se introduce **9** (100 mg; 0,36 mmol) y se pone bajo atmósfera inerte de argón. Se disuelve en éter etílico seco (10 mL) dando lugar a una disolución amarilla. Se enfría el contenido del Schlenk, externamente, con un baño de hielo/acetona (-10 °C) y se le añade, gota a gota, n-BuLi (1,6 M en hexano) (0,22 mL; 0,36 mmol). Se agita durante 1 hora a esa temperatura (-10 °C) observándose un oscurecimiento en el color de la mezcla de reacción. Se le añade, a continuación, una disolución de cloruro de trimetilestano (70 mg; 0,36 mmol) en éter etílico seco (5 mL), previamente preparada en otro matraz Schlenk. Una vez rematada la adición, se retira el baño externo y se agita durante 20 horas a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se finaliza la reacción con la adición de agua (20 mL) sobre la suspensión resultante, observándose la desaparición del sólido que había precipitado (se forma LiCl que precipita en el medio de reacción) y la formación de dos fases. Se introduce la mezcla en un embudo de extracción y se separan las fases. Se lava la fase orgánica con agua (2x20 mL). Se combinan los extractos acuosos y se lavan con éter (2x20 mL). Finalmente, se combinan los extractos orgánicos y se tratan con sulfato de magnesio anhidro. Una vez separada la disolución del agente deshidratante por filtración, se reduce su volumen hasta unos 10 mL y se deja evaporar lentamente, resultando en la aparición de un sólido cristalino. **Rendimiento:** 63 % (100 mg), sólido cristalino amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,88 (s, 1H,  $\text{HC}=\text{N}$ ); 7,20 (m, 1H); 6,94 (m, 2H); 6,86 (dd, 1H); 3,80 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,10-1,70 (ma, 10H,  $\text{BH}$ ); 0,30 (s, 9H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , satélites de  $\text{Sn}$   $^2J_{119\text{Sn-H}}=57$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn-H}}=54$  Hz). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 157,8 ( $\text{HC}=\text{N}$ ); 151,2 (C); 136,8 (C); 128,0 (CH); 122,7 (CH); 120,9 (CH); 111,9 (CH); 75,3 ( $\text{C}_{\text{caja}}-\text{[HC=N]}$ ); 65,9 ( $\text{C}_{\text{caja}}-\text{Sn}$ ); 55,5 ( $\text{OCH}_3$ ); -4,3 ( $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -1,8; -2,6; -8,4; -11,2; -11,8. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3070md, 2962d, 2938d, 2838d, 2586mf, 2564mf  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1624d  $\text{v}(\text{C}=\text{N})$ , 1593d, 1572d,



1486m, 1457d, 1433d, 1347md, 1272m, 1252m, 1221d, 1178d, 1160d, 1117m, 1066m, 1017m, 782m, 756m, 739m, 542d, 517md, 511d. **MS** (NALDI-TOF, m/z): 425,1 (100 %) [M-Me]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 34,8; H 6,4; N 3,0. Calculado para **C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>B<sub>10</sub>NOSn**: C 35,5; H 6,2; N 3,2.

#### Sn-11:

El complejo **Sn-11** se obtuvo a partir de **11** (200 mg; 0,68 mmol), n-BuLi (0,4 mL; 0,68 mmol) y cloruro de trimetil estaño (140 mg; 0,68 mmol). **Rendimiento**: 85 % (260 mg), sólido cristalino de color castaño.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,64 (s, 1H, HC=N); 7,22 (m, 2H); 7,12 (m, 1H); 6,67 (dd, 1H); 2,42 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>); 3,20-1,60 (ma, 10H, BH); 0,34 (s, 9H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, satélites de Sn <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub>=57 Hz, <sup>2</sup>J<sub>117Sn-H</sub>=54 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 158,1 (HC=N); 146,4 (C); 132,0 (C); 127,3 (CH); 125,6 (CH); 125,3 (CH); 118,9 (CH); 75,2 (C<sub>caja</sub>-[HC=N]); 67,2 (C<sub>caja</sub>-Sn); 15,2 (SCH<sub>3</sub>); -4,4 (Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -1,6; -2,3; -8,1; -11,3. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3061d, 2983d, 2920d, 2584mf v(B-H), 1655m v(C=N), 1465m, 1435m, 1185m, 1070m, 780f, 759f, 738m, 529m. **MS** (NALDI-TOF, m/z): 441,1 (100 %) [M-Me]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 34,6; H 6,2; N 3,0; S 6,5. Calculado para **C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>B<sub>10</sub>NSSn**: C 34,2; H 6,0; N 3,1; S 7,0.

#### Sn-13:

El complejo **Sn-13** se obtuvo a partir de **13** (150 mg; 0,44 mmol), n-BuLi (0,28 mL; 0,45 mmol) y cloruro de trimetil estaño (100 mg; 0,48 mmol; 10 % exceso). **Rendimiento**: 45 % (100 mg), sólido cristalino amarillo.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,63 (s, 1H, HC=N); 7,31 (dd, 1H); 7,19 (m, 2H); 6,69 (dd, 1H); 2,28 (s, 3H, SeCH<sub>3</sub>, satélites de Se <sup>2</sup>J<sub>77Se-H</sub>=12 Hz); 3,10-1,60 (ma, 10H, BH); 0,34 (s, 9H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, satélites de Sn <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub>=57 Hz, <sup>2</sup>J<sub>117Sn-H</sub>=54 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 157,8 (HC=N); 147,8 (C); 128,7 (CH); 127,5 (CH); 127,1 (C); 126,3 (CH); 118,6 (CH); 75,4 (C<sub>caja</sub>-[HC=N]); 67,8 (C<sub>caja</sub>-Sn); 6,1 (SeCH<sub>3</sub>); -4,5 (Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -0,5; -1,2; -6,9; -10,3. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3057d, 2984d, 2914d, 2575mf v(B-H), 1649m v(C=N), 1573d, 1462m, 1425m, 1343d, 1262d, 1184m, 1068f, 1035m, 886d, 779f, 740m, 726m, 614d, 529m, 437d. **MS** (NALDI-TOF, m/z): 488,3 (100 %) [M-Me]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 31,1; H 5,6; N 2,8. Calculado para **C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>B<sub>10</sub>NSeSn**: C 31,0; H 5,4; N 2,8.

#### Sn-11b:

El complejo **Sn-11b** se obtuvo a partir de **11** (200 mg; 0,68 mmol), n-BuLi (0,4 mL; 0,68 mmol) y dicloruro de dimetil estaño (150 mg; 0,68 mmol). **Rendimiento:** 77 % (250 mg), sólido cristalino de color castaño.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,85 (s, 1H, HC=N); 7,28 (m, 2H); 7,19 (m, 1H); 6,74 (dd, 1H); 2,46 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ); 3,10-1,70 (ma, 10H, BH); 0,90 (s, 6H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ , satélites de  $\text{Sn } ^2\text{J}_{119\text{Sn-H}}=72 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{117\text{Sn-H}}=70 \text{ Hz}$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 165,1 (HC=N); 143,3 (C); 130,4 (C); 128,3 (CH); 126,9 (CH); 125,7 (CH); 120,9 (CH); 72,6 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{-[HC=N]}$ ); 65,2 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{-Sn}$ ); 15,8 ( $\text{SCH}_3$ ); 3,6 ( $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -0,1; -0,6; -7,2; -9,2; -9,8; -11,7. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2922d, 2596mf  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1653m  $\text{v}(\text{C=N})$ , 1464m, 1437d, 1188m, 1065m, 791m, 761f, 734d, 523d. **MS** (NALDI-TOF, m/z): 426,8 (100 %)  $[\text{M-Cl-Me}]^+$ . **AE** (%): C 30,9; H 5,2; N 2,8; S 6,1. Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{ClN}5\text{Sn}$ : C 30,2; H 5,1; N 2,9; S 6,7.

#### Sn-16:

El complejo **Sn-16** se obtuvo a partir de **16** (100 mg; 0,38 mmol), n-BuLi (0,24 mL; 0,38 mmol) y cloruro de trimetil estaño (80 mg; 0,42 mmol; 10 % exceso). En este caso, la elaboración de la reacción se realizó de forma diferente. Una vez finalizada la agitación de la mezcla de reacción, se elimina el éter etílico en un rotavapor. Se le añade tolueno al residuo obtenido y se separa, por centrifugación, la sal formada durante la reacción ( $\text{LiCl}$ ). Se reduce el volumen hasta unos 10 mL y se guarda la disolución resultante en el congelador ( $-20^\circ\text{C}$ ). De la disolución cristaliza un sólido que se separa por decantación. **Rendimiento:** 60 % (100 mg), sólido cristalino incoloro.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,85 (d, 2H,); 7,53 (m, 1H); 7,46 (m, 1H); 3,20-1,60 (ma, 10H, BH); 0,35 (s, 9H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , satélites de  $\text{Sn } ^2\text{J}_{119\text{Sn-H}}=56 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{117\text{Sn-H}}=54 \text{ Hz}$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 163,4 (C); 150,8 (C); 136,0 (C); 127,2 (CH); 126,6 (CH); 122,8 (CH); 121,8 (CH); 73,6 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{-C=N}$ ); 70,4 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{-Sn}$ ); -3,9 ( $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , satélites de  $\text{Sn } ^1\text{J}_{119\text{Sn-C}}=393 \text{ Hz}$ ,  $^1\text{J}_{117\text{Sn-C}}=375 \text{ Hz}$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -1,2; -6,5; -9,3; -10,2. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2586mf, 2548f  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1514d, 1435m, 1316d, 1242d, 1068m, 962d, 903m, 780m, 756f, 729m, 542d, 524d. **MS** (NALDI-TOF, m/z): 425,2  $[\text{M-Me}]^+$ . **AE** (%): C 32,8; H 5,3; N 3,1; S 6,9. Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{N}5\text{Sn}$ : C 32,7; H 5,3; N 3,2; S 7,3.

#### Sn-16b:

El complejo **Sn-16b** se obtuvo a partir de **16** (100 mg; 0,38 mmol), n-BuLi (0,24 mL; 0,38 mmol) y dicloruro de dimetil estaño (100 mg; 0,46 mmol; 20 % exceso). En este caso, una vez finalizada la reacción, se separa la sal formada ( $\text{LiCl}$ ) por

centrifugación, se reduce el volumen de la disolución hasta unos 10 mL y se deja evaporar lentamente. Se obtiene así un sólido cristalino que se separa por decantación. **Rendimiento:** 63 % (110 mg), sólido cristalino incoloro.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,93 (dd, 1H); 7,72 (dd, 1H); 7,64 (m, 1H); 7,58 (m, 1H); 3,20-1,80 (ma, 10H, BH); 0,98 (s, 6H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ , satélites de  $\text{Sn } ^2\text{J}_{119\text{Sn-H}}=73 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{117\text{Sn-H}}=70 \text{ Hz}$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 167,0 (C); 147,5 (C); 135,4 (C); 128,5 (CH); 127,6 (CH); 122,8 (CH); 120,8 (CH); 71,0 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{-C=N}$ ); 69,9 ( $\text{C}_{\text{caja}}\text{-Sn}$ ); 4,0 ( $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -1,1; -6,1; -8,9; -10,1. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2606mf, 2577mf, 2554f  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1503d, 1459m, 1436m, 1318d, 1068mf, 907d, 791m, 754f, 726m, 467d. **MS** (NALDI-TOF,  $m/z$ ): 425,1 (77 %)  $[\text{M-Cl}]^+$ ; 395,1 (100 %)  $[\text{M-Cl-2Me}]^+$ . **AE** (%): C 28,9; H 4,6; N 2,9; S 6,6. Calculado para  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{ClNSSn}$ : C 28,7; H 4,4; N 3,0; S 7,0.

## 5.2.2 Síntesis de los complejos de paladio y platino derivados de las bases de Schiff **12** y **14**.

### **Pd-12:**

En un matraz Schlenk de 100 mL se introducen **12** (100 mg; 0,18 mmol) y el precursor metálico, tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0),  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (210 mg; 0,18 mmol) y se pone bajo atmósfera inerte de argón. Se disuelve el contenido del Schlenk en tolueno seco (20 mL) obteniéndose una disolución rojiza que se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, la mezcla de reacción presenta el mismo aspecto que al inicio. Se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un aceite rojizo que se disuelve en éter etílico dando lugar a una disolución rojiza y un residuo marrón que se separa por centrifugación. Por evaporación lenta de la disolución de éter etílico se obtuvo un sólido cristalino púrpura que se aisló por decantación. **Rendimiento:** 30 % (35 mg).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,23 (d, 1H,  $\text{HC=N}$ ,  $^3\text{J}=6 \text{ Hz}$ ); 7,73 (m, 4H, *o*- $\text{PPh}_3$ ); 7,43 (m, 9H, *m,p*- $\text{PPh}_3$ ); 7,34 (dd, 1H); 7,11 (dd, 1H); 6,99 (m, 1H); 6,76 (m, 1H); 4,16 (sa, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -2,4; -3,6; -7,7; -10,2; -11,8; -13,7. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 33,2. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3050(d)  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}\text{-H})$ , 2972(d), 2870d, 2606f, 2562mf  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1708md, 1573d  $\text{v}(\text{C=N})$ , 1480d, 1460m, 1434f, 1183d, 1157m, 1098f, 1065m, 749mf, 694mf, 533mf, 512m, 493d. **MS** (FAB+,  $m/z$ ): 646,2 (100 %)  $[\text{M+H}]^+$ ; 368,0 (50 %)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)]^+$ ; 263,1 (72 %)  $[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$ . **AE** (%): C 51,8; H 5,5; N 1,9; S 4,5. Calculado para  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{B}_{10}\text{NPSPdEt}_2\text{O}$ : C 51,7; H 5,6; N 1,9; S 4,4.

#### Pt-12:

La síntesis de **Pt-12** se llevó a cabo de manera análoga a **Pd-12**, a partir de **12** (100 mg; 0,18 mmol) y [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (220 mg; 0,18 mmol).

**Purificación:** Cromatografía en columna utilizando una mezcla de AcOEt/hexano (1:9) como fase móvil.

**Rendimiento:** 30 % (40 mg), sólido azul.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 8,33 (d, 1H, HC=N, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub>=8 Hz, satélites de <sup>195</sup>Pt: <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=91 Hz); 7,70 (m, 6H, *o*-PPh<sub>3</sub>); 7,45 (m, 9H, *p,m*-PPh<sub>3</sub>); 7,19 (d, 1H); 7,08 (d, 1H); 6,97 (m, 1H); 6,70 (m, 1H); 3,98 (sa, 1H, C<sub>caja</sub>-H). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -1,7; -3,0; -7,9; -11,4; -13,4. **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 15,4 (satélites de <sup>195</sup>Pt: <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>=4164 Hz). IR (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3053m v(C<sub>caja</sub>-H), 2589f v(B-H), 1647d, 1587d, 1574d v(C=N), 1481m, 1437f, 1182m, 1120f, 1095m, 1065m, 1028m, 743f, 722f, 694mf, 542mf, 524m, 513m. **MS** (FAB+, m/z): 735,2 (100 %) [M+H]<sup>+</sup>; 263,1 (47 %) [PPh<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 43,2; H 4,3; N 1,7; S 4,0. Calculado para **C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>NPSPt**: C 44,1; H 4,1; N 1,9; S 4,4.

#### Pt-14:

El complejo **Pt-14** se obtuvo por reacción de **14** (100 mg; 0,15 mmol) y [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (160 mg; 0,13 mmol), siguiendo un procedimiento similar al descrito para **Pd-12**. El crudo obtenido se purifica por cromatografía en columna utilizando una mezcla de AcOEt/hexano (1:9). **Pt-14** y **14** (sin reaccionar) eluyen juntos. Finalmente, **Pt-14** y **14** son separados por recrystalización de una disolución de ambos en Et<sub>2</sub>O. **Rendimiento:** 28 % (50 mg), sólido naranja.

**IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3059m v(C<sub>caja</sub>-H), 2588mf v(B-H), 1645d v(C=N), 1570d, 1481m, 1435f, 1385d, 1333d, 1190d, 1159d, 1126m, 1095f, 1065m, 1049m, 1028m, 1016m, 744m, 723m, 9692f, 540d, 623mf, 513f, 496m. **MS** (ESI, m/z): 783,2 (49 %) [M-(**14**)<sub>1/2</sub>-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 719,1 (100 %) [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 48,1; H 4,5; N 2,0. Calculado para **C<sub>54</sub>H<sub>62</sub>B<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Pt**: C 47,3; H 4,6; N 2,0.

NOTA: Desafortunadamente, el complejo **Pt-14** se descompuso en los disolventes deuterados en los que se intentó registrar su espectro de RMN (tanto CDCl<sub>3</sub> como DMSO-d<sub>6</sub>), consumiéndose la totalidad de la muestra con estos intentos.

### 5.2.3 Síntesis de los complejos de platino derivados de las bases de Schiff **9**, **11** y **13**.

#### Pt-9:

Se carga un matraz Schlenk de 50 mL con **9** (100 mg; 0,36 mmol) y el precursor de platino, tetrakis(trifenilfosfina)platino(0), [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (210 mg; 0,17 mmol), y se pone bajo atmósfera inerte de argón. Se añade tolueno seco (20 mL), obteniéndose una disolución naranja que se agita durante 50 horas. Al cabo de ese tiempo, se elimina el disolvente y se purifica el crudo obtenido por cromatografía en columna empleando una mezcla de AcOEt/hexano (200 mL 2:8 y 200 mL 4:6). **Rendimiento:** 28 % (46 mg), sólido cristalino naranja.

#### **Pt-11:**

El complejo **Pt-11** se obtuvo por reacción de **11** (100 mg; 0,34 mmol) y [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (212 mg; 0,17 mmol) en las mismas condiciones ya descritas para la obtención de **Pt-9**.

**Purificación:** Cromatografía en columna empleando una mezcla de AcOEt/hexano (se empleó un gradiente de polaridad desde 10 a 40 % de acetato aumentando 10 % cada 150 mL de mezcla).

**Rendimiento:** 29 % (50 mg), sólido naranja.

#### **Pt-13:**

El complejo **Pt-13** se obtuvo por reacción de **13** (100 mg; 0,29 mmol) y [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (180 mg; 0,15 mmol) en las mismas condiciones ya descritas para la obtención de **Pt-9**.

**Purificación:** Cromatografía en columna empleando una mezcla de AcOEt/hexano (se empleó un gradiente de polaridad desde 10 a 50 % de acetato aumentando 10 % cada 100 mL de mezcla).

**Rendimiento:** 29 % (34 mg), sólido naranja.

### **5.2.4 Síntesis de los complejos de paladio derivados de las fosfinas 18, 20 y 21 y del benzotiazol 23.**

A continuación se detallará el procedimiento experimental llevado a cabo para la síntesis del complejo **Pd-18** a partir de la fosfina **18**. Los complejos con las fosfinas **20** y **21** se sintetizaron de la misma forma.

#### **Pd-18:**

En un matraz Schlenk se introducen **18** (100 mg; 0,22 mmol) y dicloruro de bis-benzonitrilo paladio (II) [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] (42 mg; 0,11 mmol) y se ponen bajo atmósfera inerte de argón. Se disuelve el contenido del Schlenk en acetonitrilo seco (15 mL),

obteniéndose una disolución amarilla que se agita durante 20 horas a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se elimina el disolvente en un rotavapor. El crudo aceitoso obtenido se trata con éter etílico (20 mL), observándose la aparición de un sólido naranja que se aísla por centrifugación. **Rendimiento:** 65 % (42 mg), sólido naranja.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,99 (sa, 1H,  $\text{HC}=\text{N}$ ); 7,69 (m, 2H); 7,56 (m, 6H); 7,39 (m, 3H); 7,05 (m, 3H); 4,12 (sa, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); -2,08 (sa, 1H,  $\text{BHB}$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): varias señales entre -4,4 y -31,9. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 64,1. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2555mf, 2524mf  $\text{v}(\text{B}-\text{H})$ , 1606f  $\text{v}(\text{C}=\text{N})$ , 1578m, 1489m, 1433f, 1390m, 1239f, 1168m, 1103m, 998m, 748m, 686m, 529m. **MS** (MALDI,  $m/z$ ): 631,2 (3 %)  $[\text{M}+\text{K}]^+$ ; 615,2 (23 %)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; 592,2 (40 %)  $[\text{M}]^+$ ; 555,2 (22 %)  $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ ; 477,9 (100 %)  $[\text{M}-\text{HCl}-\text{Ph}]^+$ . **AE** (%): C 46,0; H 5,0; N 2,2. Calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{B}_9\text{ClNOPd}$ : C 44,6; H 4,8; N 2,4.

#### **Pd-20:**

El complejo **Pd-20** se obtuvo por reacción de **20** (100 mg; 0,21 mmol) y  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (40 mg; 0,10 mmol), siguiendo un procedimiento similar al descrito para la síntesis de **Pd-18**. **Rendimiento:** 71 % (45 mg), sólido amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,05 (d, 1H,  $\text{HC}=\text{N}$ ,  $^4J_{\text{P}-\text{H}}=2$  Hz); 7,72 (m, 2H); 7,55 (m, 7H); 7,38 (m, 4H); 7,06 (m, 1H); 2,85 (sa, 3H,  $\text{SCH}_3$ ); -1,92 (sa, 1H,  $\text{BHB}$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): varias señales entre -3,0 y -30,2. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 56,6. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2970d, 2862d, 2546mf  $\text{v}(\text{B}-\text{H})$ , 1591m  $\text{v}(\text{C}=\text{N})$ , 1567m, 1471d, 1435d, 1385d, 1273d, 1235d, 1193d, 1100m, 746m, 701d, 691d, 526d. **MS** (MALDI,  $m/z$ ): 647,1 (3 %)  $[\text{M}+\text{K}]^+$ ; 631,2 (16 %)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; 608,2 (100 %)  $[\text{M}]^+$ . **AE** (%): C 42,8; H 4,5; N 2,1; S 4,6. Calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{B}_9\text{ClNPSPd}$ : C 43,4; H 4,6; N 2,3; S 5,3.

#### **Pd-21:**

El complejo **Pd-21** se obtuvo por reacción de **21** (100 mg; 0,20 mmol) y  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (37 mg; 0,10 mmol), siguiendo un procedimiento similar al descrito para la síntesis de **Pd-18**.

**Purificación:** Cromatografía en columna (40% de acetato de etilo en hexano).

**Rendimiento:** 63 % (40 mg), sólido amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$  en ppm): 8,14 (sa, 1H,  $\text{HC}=\text{N}$ ); 7,85 (m, 1H); 7,64 (m, 5H); 7,59 (m, 1H); 7,44 (m, 6H); 7,08 (m, 1H); 2,70 (sa, 3H,  $\text{SCH}_3$ ,  $^4J_{\text{P}-\text{H}}=4$  Hz); -

1,97 (sa, 1H, *BHB*). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$  (tubo coaxial),  $\delta$  en ppm): varias señales entre -0,5 y -29,9. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$  en ppm): 56,7. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2544f  $\text{v}(\text{B}-\text{H})$ , 1586m  $\text{v}(\text{C}=\text{N})$ , 1563m, 1469d, 1434m, 1270d, 1195d, 1097d, 903f, 725mf, 648d, 524d. **MS** (MALDI,  $m/z$ ): 678,1 (9 %)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; 656,1 (100 %)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . **AE** (%): C 39,8; H 4,5; N 1,9. Calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{B}_9\text{CINPSePd}$ : C 40,3; H 4,3; N 2,1.

#### **Pd-23:**

El complejo **Pd-23** se obtuvo por reacción de **23** (70 mg; 0,15 mmol) y  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (30 mg; 0,08 mmol), siguiendo un procedimiento similar al descrito para la síntesis de **Pd-18**. **Rendimiento**: 80 % (37 mg), sólido naranja.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$  en ppm): 8,38 (d, 2H); 7,86 (d, 2H); 7,80 (m, 4H); 7,56 (m, 4H); 7,41 (m, 12H); 7,31 (m, 4H); -1,89 (sa, 2H, *BHB*). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$  en ppm): varias señales entre -0,0 y -26,4. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$  en ppm): 56,7. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2544mf, 2526mf  $\text{v}(\text{B}-\text{H})$ , 1647d, 1474d, 1456d, 1435mf, 1250d, 1224d, 1184d, 1161d, 1096m, 1080m, 947d, 747f, 701m, 688m, 524m, 503m, 472d. **MS** (ESI,  $m/z$ ): 556,1 (80 %)  $[\text{M}_{1/2}-\text{Cl}]^+$ , 479,1 (100 %)  $[\text{M}_{1/2}-\text{Cl}-\text{Ph}]^+$ . **AE** (%): C 41,8; H 4,0; N 2,2; S 4,5. Calculado para  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{B}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Pd}_2$ : C 42,6; H 4,1; N 2,4; S 5,4.

#### **Pt-20:**

El complejo **Pt-20** se obtuvo por reacción de **20** (100 mg; 0,21 mmol) y  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (36 mg; 0,10 mmol), siguiendo un procedimiento similar al descrito para la síntesis de **Pd-18**. **Rendimiento**: 69 % (50 mg), sólido amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,29 (sa, 1H,  $\text{HC}=\text{N}$ ); 7,72 (m, 2H); 7,54 (m, 6H); 7,40 (m, 4H); 7,26 (m, 2H, solapado con pico residual  $\text{CDCl}_3$ ); 2,98 (d, 3H,  $\text{SCH}_3$ ,  $^4J_{\text{P-H}}=3$  Hz); -1,93 (sa, 1H, *BHB*). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): varias señales entre -3,0 y -30,7. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 33,5. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2967d, 2923d, 2889d, 2544mf  $\text{v}(\text{B}-\text{H})$ , 1590m  $\text{v}(\text{C}=\text{N})$ , 1566m, 1438m, 1400d, 1277d, 1233d, 1186d, 1150d, 1108m, 1046d, 971d, 930d, 743m, 691d, 532d, 504d, 474d. **MS** (MALDI,  $m/z$ ): 697,1 (100 %)  $[\text{M}]^+$ . **AE** (%): C 37,1; H 3,8; N 1,8; S 4,2. Calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{B}_9\text{CINPSPt}$ : C 37,9; H 4,0; N 2,0; S 4,6.



## 5.3 Caracterización.

### 5.3.1 Ligandos base de schiff sin sustituir.

#### 5.3.1.1 Caracterización de los complejos de estaño base de Schiff (Sn-9, Sn-11, Sn-11b, Sn-13) y benzotiazol (Sn-16 y Sn-16b).

La caracterización de los compuestos de estaño derivados de ligandos base de Schiff (**Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-11b** y **Sn-13**) y benzotiazol (**Sn-16** y **Sn-16b**) se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido (RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$ , espectroscopia IR, espectrometría de masas y análisis elemental). La caracterización de los seis compuestos se completó mediante el estudio de sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X de monocristal.

Los datos analíticos obtenidos mediante análisis elemental (AE) para los complejos de estaño concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas (tabla 5.1).

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>Sn-9</b> [ $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{B}_{10}\text{NOSn}$ ]	34,8 (35,5)	6,4 (6,2)	3,0 (3,2)	-
<b>Sn-11</b> [ $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{B}_{10}\text{NSSn}$ ]	34,6 (34,2)	6,2 (6,0)	3,0 (3,1)	6,5 (7,0)
<b>Sn-13</b> [ $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{B}_{10}\text{NSeSn}$ ]	31,1 (31,0)	5,6 (5,4)	2,8 (2,8)	-
<b>Sn-16</b> [ $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{NSSn}$ ]	32,8 (32,7)	5,3 (5,3)	3,1 (3,2)	6,9 (7,3)
<b>Sn-11b</b> [ $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{ClNSSn}$ ]	30,9 (30,2)	5,2 (5,1)	2,8 (2,9)	6,1 (6,7)
<b>Sn-16b</b> [ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{ClNSSn}$ ]	28,9 (28,7)	4,6 (4,4)	2,9 (3,0)	6,6 (7,0)

Tabla 5.1. Datos de análisis elemental para los complejos de estaño.

Las bandas más importantes de los espectros de IR de estos compuestos se recogen en la tabla 5.2. De entre ellas, destacan las bandas correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ , entre  $2606$  y  $2548\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas aparecen dentro del rango de los compuestos *closo*, indicando que se mantiene la integridad del clúster durante las reacciones. El análisis de las bandas  $\text{C=N}$  debe hacerse por separado para los derivados imínicos (**Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-11b** y **Sn-13**) y tiazolínicos (**Sn-16** y **Sn-16b**), ya que vibran a números de onda diferentes. Los derivados base de Schiff presentan bandas  $\nu(\text{C=N})_{\text{imino}}$  entre  $1655$  y  $1624\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas no son de ayuda para la confirmación de enlace nitrógeno-estaño ya que, si bien aparecen ligeramente desplazadas con respecto a las de sus precursores (todas ellas de  $1634\text{ cm}^{-1}$ ) no muestran una tendencia clara, apareciendo en algunas ocasiones desplazadas ligeramente a menores números de onda y en otros casos a mayores números de onda. Los derivados benzotiazol, compuestos **Sn-16** y **Sn-16b**,



presentan su banda  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{tiazol}}$  a 1514 y 1503  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas bandas aparecen muy poco desplazadas con respecto al precursor **16** (1504  $\text{cm}^{-1}$ ) por lo que tampoco son muy informativas.

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )	B-H	C=N
<b>Sn-9</b>	2586-2564	1624
<b>Sn-11</b>	2584	1655
<b>Sn-13</b>	2575	1649
<b>Sn-16</b>	2586-2548	1514
<b>Sn-11b</b>	2596	1653
<b>Sn-16b</b>	2606-2554	1503

**Tabla 5.2.** Selección de bandas de IR para los complejos de estaño.

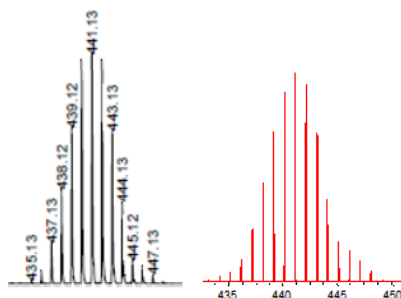
Los espectros de masas de los complejos de estaño han sido realizados mediante la técnica MALDI-TOF de ion positivo de baja resolución. Los resultados obtenidos (tabla 5.3) no son muy informativos, ya que en ningún caso se observa el pico correspondiente al ion molecular (o pseudomolecular) y sólo se observan fragmentos. De todas formas, los complejos con el grupo trimetilestaño, **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16**, muestran el mismo patrón, ya que en todos ellos se observa el pico correspondiente a la pérdida de uno de los metilos,  $[\text{M}-\text{Me}]^+$ . En el caso de los derivados de clorodimetilestaño no se observa un patrón claro, ya que para **Sn-11b** se observa el pico correspondiente a la pérdida del cloro y de un metilo,  $[\text{M}-\text{Cl}-\text{Me}]^+$  y para **Sn-16b** se observa el pico correspondiente a la pérdida del Cl,  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , y el correspondiente a la pérdida de un cloro y dos metilos,  $[\text{M}-\text{Cl}-2\text{Me}]^+$ .

masas	$[\text{M}-\text{Me}]^+$	otros
<b>Sn-9</b>	425,1 (100 %)	-
<b>Sn-11</b>	441,1 (100 %)	-
<b>Sn-13</b>	488,3 (100 %)	-
<b>Sn-16</b>	425,2 (100 %)	-
<b>Sn-11b</b>	-	426,8 (100 %) $[\text{M}-\text{Cl}-\text{Me}]^+$
<b>Sn-16b</b>	-	425,1 (77 %) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$
		395,1 (100 %) $[\text{M}-\text{Cl}-2\text{Me}]^+$

**Tabla 5.3.** Datos de espectrometría de masas para los complejos de estaño.

Es interesante destacar que los picos debidos a fragmentos que contienen simultáneamente estaño y un grupo carborano, muestran un perfil isotópico complejo, debido a la presencia de los distintos isótopos naturales de estaño y boro. Este perfil permite la caracterización inequívoca del fragmento, por comparación con su simulación. A modo de ejemplo, la figura 5.8 muestra el clúster isotópico (izquierda) correspondiente al pico de mayor masa encontrado para el complejo **Sn-11**,

correspondiente a la pérdida de un grupo metilo, junto a la simulación realizada (IsoPro 3.0):



**Figura 5.8.** Perfiles isotópicos  $[M-Me]^+$  de **Sn-11**, experimental (izquierda) y simulado (derecha).

Estos compuestos también fueron analizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{11}B$ . En estos casos, los datos de espectroscopia de RMN de  $^1H$  y de  $^{13}C$  son muy interesantes, ya que pueden relacionarse con el número de coordinación que presenta el átomo metálico.

Las señales de RMN de  $^1H$  de los complejos de estaño se recogen en la tabla 5.4. En primer lugar hay que señalar que en estos espectros de RMN de  $^1H$  ha desaparecido la señal debida al grupo  $C_{caja}-H$ , lo que indica que en todos los casos se ha producido la sustitución sobre el carbono de la caja por el grupo organoestánnico.

De entre las señales presentes, las más interesantes son las debidas a los grupos metilo conectados al estaño. Estas señales aparecen a campo alto y presentan satélites debido al acoplamiento de los metilos con los isótopos activos  $^{117}Sn$  y  $^{119}Sn$  (abundancias naturales: 7.68 y 8.58 % respectivamente). Para estos complejos de  $Sn(IV)$ , se sabe que se pueden establecer relaciones entre las constantes de acoplamiento  $^2J(H-Sn)$  (con ambos isótopos) y el número de coordinación del complejo en disolución<sup>160</sup>. Como puede observarse en la tabla 5.4, las constantes de acoplamiento  $^2J(H-Sn)$  para los derivados de trimetilestaño **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16** son de 54 ( $^{117}Sn$ ) y 57 ( $^{119}Sn$ ) Hz. Estos valores son similares a los encontrados en los derivados tetraédricos  $Me_3PhSn$  [ $^2J(^1H-^{119}Sn)=54,5$  Hz] y  $Me_2PhSnCl$  [ $^2J(^1H-^{119}Sn)=58,5$  Hz]<sup>159b</sup>, o para complejos derivados de *orto*-carborano<sup>159c</sup> lo que sugiere también una coordinación tetraédrica para nuestros derivados.

En el caso de los derivados de clorodimetilestaño, compuestos **Sn-11b** y **Sn-16b**, las constantes de acoplamiento  $Sn-H$ ,  $^2J(H-Sn)$ , son de 70 ( $^{117}Sn$ ) y 72 ( $^{119}Sn$ ) Hz. Estos valores son similares a los observados en la bibliografía para complejos de estaño con geometría bipiramidal trigonal<sup>113</sup>. Estos resultados permiten concluir que los complejos **Sn-11b** y **SnB-16b** presentan, en disolución, una estructura bipiramidal

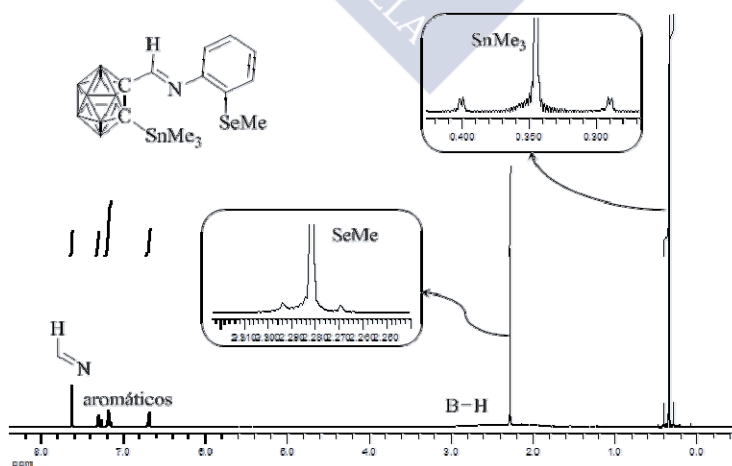
trigonal en la que el átomo de N imínico se encuentra implicado en la coordinación al átomo de estaño.

En el caso de los derivados base de Schiff, la implicación del átomo de nitrógeno del grupo imino en la coordinación se ve reflejada además en los desplazamientos de los protones imínicos. Las señales de estos protones en los complejos **Sn-9**, **Sn-11** y **Sn-13** se ven desplazadas a campo alto con respecto a las bases de Schiff precursoras **9** (8,00 ppm), **11** (7,78 ppm) y **13** (7,76 ppm), por efecto de la sustitución sobre el carbono de la caja con un grupo trimetilestaño. Sin embargo, el desplazamiento para **Sn-11b** es a campo bajo, como consecuencia de esa implicación en la coordinación del átomo de nitrógeno.

<sup>1</sup> H RMN	HC=N	aromáticos	XCH <sub>3</sub>	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> J <sub>1H-117Sn</sub> , <sup>2</sup> J <sub>1H-119Sn</sub> )	BH
<b>Sn-9</b>	7,88	7,20-6,86	3,80	0,30 (54, 57)	3,10-1,70
<b>Sn-11</b>	7,64	7,22-6,67	2,42	0,34 (54, 57)	3,20-1,60
<b>Sn-13</b>	7,63	7,31-6,69	2,28	0,34 (54, 57)	3,10-1,60
<b>Sn-16</b>	-	7,85-7,46	-	0,35 (54, 56)	3,20-1,60
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl ( <sup>2</sup> J <sub>1H-117Sn</sub> , <sup>2</sup> J <sub>1H-119Sn</sub> )					
<b>Sn-11b</b>	7,85	7,28-6,74	2,46	0,90 (70, 72)	3,10-1,70
<b>Sn-16b</b>	-	7,93-7,58	-	0,98 (70, 72)	3,20-1,80

**Tabla 5.4.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H para los complejos de estaño.

Las demás señales son menos informativas. Así, por ejemplo, las señales de los protones de los grupos XMe (X= O **Sn-9**, S **Sn-11** y **Sn-11b**, Se **Sn-13**) no se desplazan prácticamente nada con respecto a los precursores. Las señales correspondientes a los protones de los grupos B-H aparecen como multipletes anchos a campo alto, entre 3,20 y 1,60 ppm. A modo de ejemplo se muestra en la figura 5.9 el espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **Sn-13**.



**Figura 5.9.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **Sn-13**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

En el espectro mostrado en la figura 5.9 se incluye una ampliación de la señal de los metilos del grupo trimetilestano. En esta ampliación pueden observarse los satélites debidos al acoplamiento con los núcleos de  $^{117}\text{Sn}$  y  $^{119}\text{Sn}$ . Además, este compuesto contiene un grupo selenoéter en su estructura. En la imagen también se muestra una ampliación de la señal correspondiente a los protones de este grupo metilo, en la que se observan los satélites debidos al acoplamiento con el núcleo  $^{77}\text{Se}$ .

Los complejos de estaño también fueron caracterizados mediante espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$ , cuyos datos se recogen en la tabla 5.5. Las señales correspondientes al carbono C=N se encuentran ligeramente más desplazadas a campo bajo para los compuestos **Sn-11b** (12 ppm) y **Sn-16b** (6 ppm) que para los complejos **Sn-9**, **Sn-11** y **Sn-13** (5 ppm) y **Sn-16** (4 ppm), con respecto a los ligandos precursores **9** (153,7 ppm), **11** (152,3 ppm), **13** (152,1 ppm) y **16** (161,1 ppm). Aunque la diferencia no es demasiado grande, ésta puede ser debida a la coordinación Sn-N que presentan **Sn-11b** y **Sn-16b** a diferencia de **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16**.

Al igual que en RMN de  $^1\text{H}$ , el número de coordinación del estaño también está relacionado con las constantes  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ , por lo que se pueden usar para estudiar la interacción entre el nitrógeno y el estaño en disolución.

$^{13}\text{C}$ RMN	C=N	aromáticos	XCH <sub>3</sub>	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>caja</sub> -C	C <sub>caja</sub> -Sn
<b>Sn-9</b>	157,8	151,2-111,9	55,5	-4,3	75,3	65,9
<b>Sn-11</b>	158,1	146,4-118,9	15,2	-4,4	75,2	67,2
<b>Sn-13</b>	157,8	147,8-118,6	6,1	-4,5	75,4	67,8
<b>Sn-16</b>	163,4	150,8-121,8	-	-3,9	73,6	70,4
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl						
<b>Sn-11b</b>	165,1	143,3-120,9	15,8	3,6	72,6	65,2
<b>Sn-16b</b>	167,0	147,5-120,8	-	4,0	71,0	69,9

**Tabla 5.5.** Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los complejos de estaño.

Desafortunadamente, debido a la baja sensibilidad y escasa abundancia del núcleo  $^{13}\text{C}$ , sólo ha sido posible observar esta constante de acoplamiento para el complejo **Sn-11**. En este caso, el valor de  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  de 393 Hz, indica un entorno tetraédrico para el átomo de estaño en disolución, tal como sugerían los estudios de RMN de  $^1\text{H}$ .

Con respecto al fragmento carborano, las señales de los carbonos conectados a los grupos C=N no se desplazan demasiado con respecto a los ligandos de partida; sólo unos 2 ppm de media. Sin embargo, la señal del otro carbono muestra el efecto de la coordinación al átomo de estaño apareciendo desplazada unos 10 ppm con respecto a los ligandos sin sustituir. Las señales de los carbonos de los grupos XMe (X= O **Sn-9**, S **Sn-11** y **Sn-11b**, Se **Sn-13**) permanecen casi inalteradas.

En los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de estos compuestos se observan de cuatro a seis señales entre -0,1 y -11,8 ppm, tal como se recoge en la tabla 5.6. Estos desplazamientos se encuentran en el rango correspondiente a compuestos *closo*-carborano, en consonancia con los datos obtenidos mediante espectroscopia IR.

$^{13}\text{C}$ RMN	señales (ppm)
<b>Sn-9</b>	-1,8; -2,6; -8,4; -11,2; -11,8
<b>Sn-11</b>	-1,6; -2,3; -8,1; -11,3
<b>Sn-13</b>	-0,5; -1,2; -6,9; -10,3
<b>Sn-16</b>	-1,2; -6,5; -9,3; -10,2
<b>Sn-11b</b>	-0,1; -0,6; -7,2; -9,2; -9,8; -11,7
<b>Sn-16b</b>	-1,1; -6,1; -8,9; -10,1

**Tabla 5.6.** Datos de RMN de  $^{11}\text{B}$  para los complejos de estaño.

### 5.3.1.1.1 Descripción de las estructuras cristalinas derivadas de los complejos de estaño base de Schiff (Sn-9, Sn-11, Sn-11b y Sn-13) y benzotiazol (Sn-16 y Sn-16b).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los complejos de estaño con ligandos base de Schiff derivados de carborano **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-11b** y **Sn-13**, cuyas estructuras se discutirán de forma conjunta. Los cristales de estos compuestos fueron obtenidos por evaporación lenta de disoluciones de estos compuestos en mezclas de éter dietílico y hexano. También se han cristalizado los dos derivados de estaño obtenidos con el ligando benzotiazol-carborano, compuestos **Sn-16** y **Sn-16b**. En el caso del compuesto **Sn-16**, se obtuvieron los cristales por evaporación lenta de una disolución de tolueno, mientras que los cristales del compuesto **Sn-16b** se obtuvieron por evaporación de la mezcla de reacción en éter dietílico. Estos compuestos son muy parecidos a los complejos de estaño con bases de Schiff, por lo que sus estructuras se incluirán en esta discusión, con fines comparativos.

La figura 5.2 (página 146) muestra vistas de los compuestos de estaño con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 5.7. Una selección de distancias de enlace puede encontrarse en la tabla 5.8, mientras que las tablas 5.9 y 5.10 muestran una selección de ángulos para estos compuestos. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S35-S46, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

La unidad asimétrica de las estructuras cristalinas de los compuestos **Sn-11**, **Sn-11b** y **Sn-13** presenta dos moléculas de complejo por lo que sus parámetros estructurales aparecen duplicados en las tablas.

Los derivados organoestánicos **Sn-9**, **Sn-11** y **Sn-13** presentan las bases de Schiff derivadas de carborano **9** (OMe), **11** (SMe) y **13** (SeMe) funcionalizadas con grupos trimetilestaño sobre el otro átomo de carbono de la caja. El derivado **Sn-11b** presenta a la base de Schiff **11** (SMe) funcionalizada con clorodimetilestaño sobre el otro carbono de la caja. Los derivados **Sn-16** y **Sn-16b** corresponden, respectivamente, a las funcionalizaciones del ligando benzotiazol **16** sobre el otro carbono de la caja con trimetilestaño y clorodimetilestaño. Como se verá con detalle a continuación, los parámetros estructurales indican que la geometría de los derivados de trimetilestaño, **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16**, debe describirse como tetraédrica distorsionada, con el átomo de estaño coordinado al carbono de la caja del carborano y a tres grupos metilo. En el caso de los derivados de clorodimetilestaño, **Sn-11b** y **Sn-16b**, la interacción con el nitrógeno imínico puede considerarse un enlace covalente débil, por lo que la geometría de estos dos compuestos puede describirse como bipirámide trigonal distorsionada, en la que el plano ecuatorial lo ocupan el carbono de la caja y dos grupos metilo, y las posiciones axiales las ocupan el átomo de cloro y el átomo de nitrógeno.

La interacción con el nitrógeno dador se refleja en dos parámetros relacionados: la distancia Sn...N y el ángulo de torsión C2<sub>caja</sub>-C1<sub>caja</sub>-C3-N. El ángulo de torsión refleja el grado en que el par solitario sobre el nitrógeno imínico “apunta” hacia el átomo de estaño (que está en la misma dirección que el enlace C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>). Los datos estructurales reflejan que cuanto más próximo a cero es este ángulo de torsión, menor es la distancia Sn-N. Así, en el caso del compuesto **Sn-11b**, las dos moléculas de complejo presentes en su unidad asimétrica presentan valores del ángulo de torsión de 1,5(5) y 2,6(5)° y valores de distancias de enlace Sn-N de 2,575(3) y 2,617(3) Å, respectivamente. Los valores de distancias de enlace indican que en la segunda unidad de complejo el enlace Sn-N es de fuerza menor, lo que se refleja en un ángulo de torsión ligeramente mayor. Esta misma relación se encuentra para el derivado de carborano benzotiazol con clorodimetilestaño, **Sn-16b**, que presenta un ángulo de torsión de 1,9(3)° y una distancia de enlace Sn-N de 2,5797(18) Å, valores muy parecidos a los de la primera molécula de la unidad asimétrica de **Sn-11b**.

	Sn-9	Sn-11	Sn-13	Sn-11b	Sn-16	Sn-16b
Fórmula empírica	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> B <sub>10</sub> NOSn	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> B <sub>10</sub> NSSn	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> B <sub>10</sub> NSeSn	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> B <sub>10</sub> CINSSn	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> B <sub>10</sub> NSSn	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> B <sub>10</sub> CINSSn
Masa molecular (g/mol)	440,15	456,20	503,11	476,62	440,16	460,58
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)2(1)2(1)	P-1	P-1	P2(1)/c	P-1	P2(1)/c
a (Å)	7,1904(7)	12,2455(19)	12,3068(8)	15,3761(14)	7,2593(6)	8,9308(7)
b (Å)	11,0237(9)	13,406(2)	13,4159(10)	13,0307(10)	9,9475(6)	11,6970(9)
c (Å)	25,560(3)	13,964(3)	14,0118(11)	21,1991(19)	13,6021(10)	18,5854(13)
α (°)	90	74,061(8)	74,145(5)	90	93,200(3)	90
β (°)	90	88,997(7)	88,567(4)	95,657(5)	99,373(4)	94,425(5)
γ (°)	90	77,108(7)	77,382(4)	90	90,347(4)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2026,0(3)	2146,2(6)	2170,2(3)	4226,8(6)	967,49(12)	1935,7(3)
Z	4	4	4	8	2	4
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	1,263	1,285	2,852	1,431	1,422	1,559
Tamaño del cristal (mm)	0,70x0,06x0,04	0,55x0,38x0,14	0,42x0,39x0,12	0,44x0,29x0,13	0,40x0,32x0,20	0,40x0,07x0,06
Refli. recogidas/únicas	22670/5661	44756/8779	156886/21051	57704/8024	22165/4798	34554/4803
Datos / restr. / parámetros	[R(int)=0,0422]	[R(int)=0,0668]	[R(int)=0,0322]	[R(int)=0,0562]	[R(int)=0,0223]	[R(int)=0,0412]
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	5661/0/239	8779/0/477	21051/0/477	8024/0/475	4798/0/229	4803/0/228
Índices R finales [I>2σ(I)]	1,040	1,029	1,037	1,040	1,095	1,045
Índices R (todos los datos)	R1=0,0276	R1=0,0375	R1=0,0277	R1=0,0380	R1=0,0186	R1=0,0247
	wR <sup>2</sup> =0,0611	wR <sup>2</sup> =0,0695	wR <sup>2</sup> =0,0583	wR <sup>2</sup> =0,0742	wR <sup>2</sup> =0,0447	wR <sup>2</sup> =0,0522
	R1=0,0299	R1=0,0529	R1=0,0373	R1=0,0549	R1=0,0199	R1=0,0349
	wR <sup>2</sup> =0,0623	wR <sup>2</sup> =0,0737	wR <sup>2</sup> =0,0612	wR <sup>2</sup> =0,0797	wR <sup>2</sup> =0,0452	wR <sup>2</sup> =0,0556

**Tabla 5.7.** Datos cristalográficos de los complejos de estaño.



	Sn-C <sub>caja</sub>	Sn-Me	Sn-Cl	Sn-N*	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	Rango C-B	Rango B-B	C <sub>1-caja</sub> -C <sub>3</sub>
<b>Sn-9</b>	2,203(2)	2,133(3); 2,125(3); 2,145(3)	---	[3,092(3)]	1,652(3)	1,699(4)-1,734(4)	1,761(4)-1,792(4)	1,493(3)
<b>Sn-11</b>	2,213(3)	2,124(3); 2,129(3); 2,141(3)	---	[3,172(2)]	1,662(4)	1,694(5)-1,741(4)	1,766(5)-1,796(5)	1,500(4)
	2,211(3)	2,128(3); 2,129(3); 2,144(3)	---	[3,205(3)]	1,657(4)	1,701(4)-1,734(5)	1,755(5)-1,789(5)	1,495(4)
<b>Sn-13</b>	2,2092(13)	2,1276(16); 2,1261(15); 2,1399(17)	---	[3,2107(13)]	1,6624(19)	1,703(2)-1,729(2)	1,765(2)-1,790(3)	1,4948(19)
	2,2098(13)	2,1308(16); 2,1305(17); 2,1394(19)	---	[3,2235(13)]	1,6596(19)	1,702(2)-1,728(2)	1,761(2)-1,791(3)	1,4967(19)
<b>Sn-11b</b>	2,196(4)	2,113(4); 2,111(4)	2,4243(11)	2,575(3)	1,650(5)	1,691(6)-1,737(5)	1,756(6)-1,792(7)	1,480(5)
	2,184(4)	2,113(4); 2,114(4)	2,4044(11)	2,617(3)	1,647(5)	1,700(6)-1,729(5)	1,761(6)-1,794(6)	1,486(5)
<b>Sn-16</b>	2,2141(15)	2,1353(17); 2,1298(18); 2,1477(18)	---	[2,9080(14)]	1,659(2)	1,699(2)-1,732(2)	1,769(3)-1,791(3)	1,490(2)
<b>Sn-16b</b>	2,205(2)	2,106(2); 2,115(2)	2,4204(6)	2,5797(18)	1,642(3)	1,705(3)-1,740(3)	1,764(4)-1,795(4)	1,482(3)

**Tabla 5.8.** Selección de distancias de enlace (Å) para los complejos de estaño.

	C <sub>caja</sub> -Sn-Me	Me-Sn-Me	C <sub>1-caja</sub> -C <sub>2-caja</sub> -Sn	C <sub>2-caja</sub> -C <sub>1-caja</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>1-caja</sub> -C <sub>3</sub> -N	Torsión*
<b>Sn-9</b>	108,24(9); 108,70(10); 100,49(10)	121,92(11); 109,90(11); 105,48(11)	123,32(15)	119,92(19)	120,4(2)	16,4(5)
<b>Sn-11</b>	108,74(12); 106,92(12); 101,67(12)	119,01(13); 109,24(14); 109,84(14)	124,42(18)	118,5(2)	121,1(3)	28,5(4)
	107,61(11); 107,64(12); 101,27(12)	118,93(13); 109,83(14); 110,04(14)	123,54(17)	118,9(2)	121,4(3)	32,9(4)
<b>Sn-13</b>	106,66(6); 109,01(6); 101,66(6)	118,89(7); 109,99(8); 109,20(7)	124,50(8)	118,42(11)	121,19(13)	32,9(2)
	107,75(6); 108,02(6); 101,54(7)	118,27(7); 109,63(8); 110,26(9)	123,52(8)	118,96(11)	120,96(13)	35,4(2)
<b>Sn-11b</b>	111,57(15); 112,73(15)	130,25(17)	114,9(2)	116,1(3)	120,9(3)	1,5(5)
	113,51(15); 115,00(14)	125,38(16)	116,5(2)	116,0(3)	120,3(3)	2,6(5)
<b>Sn-16</b>	110,14(6); 109,55(6); 100,40(6)	118,77(7); 109,40(7); 106,95(8)	123,10(9)	116,25(12)	121,77(14)	6,2(2)
<b>Sn-16b</b>	110,49(9); 115,86(9)	128,61(10)	116,68(13)	115,00(17)	121,40(19)	1,9(3)

**Tabla 5.9.** Selección de ángulos (°) de enlace para los complejos de estaño. \*Tors[C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub>-N].

	C <sub>caja</sub> -Sn-N	N-Sn-Me	Cl-Sn-Me	Cl-Sn-C <sub>caja</sub>	Cl-Sn-N
<b>Sn-11b</b>	73,93(11)	89,77(13); 81,72(14)	99,35(11); 100,06(13)	92,70(10)	165,96(7)
	72,69(12)	86,85(15); 84,82(14)	98,21(14); 100,88(12)	95,23(10)	167,93(7)
<b>Sn-16b</b>	73,51(7)	89,03(8); 83,91(8)	99,43(7); 98,03(7)	94,39(6)	167,17(4)

**Tabla 5 10.** Selección de ángulos (°) de enlace para los complejos de clorodimetilestaño.



Los valores de las distancias de enlace Sn-N encontradas en **Sn-11b** y **Sn-16b** caen en el rango normal para un enlace dativo  $N(sp^2) \rightarrow Sn^{113}$ , aunque son ligeramente mayores que las encontradas en la bibliografía para otros derivados organoestánicos de carborano con un átomo dador extra de nitrógeno con hibridación  $sp^2$ , como (4-isopropil-oxazolinil-carboranil)BrMe<sub>2</sub>Sn (2,503 Å)<sup>113</sup> y bis[(N,N'-diisopropilcarboximidamida)carboranil]estaño (2,497 Å)<sup>114a</sup>. Como era de esperar, estas distancias Sn-N son ligeramente menores que las encontradas en derivados con un átomo dador extra de nitrógeno con hibridación  $sp^3$ , como en (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-carboranil)ClMe<sub>2</sub>Sn (2,649 Å) y (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-carboranil)ClPh<sub>2</sub>Sn (2,702 Å)<sup>159b</sup>.

En el caso de los derivados de trimetilestaño **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16**, las distancias Sn...N son demasiado largas para considerarlas distancias de enlace. Estos valores siguen también el mismo orden que los ángulos de torsión, que oscilan entre 6,2(2)° [Sn...N: 2,9080(14) Å, **Sn-16**] y 35,4(2)° [Sn...N: 3,2235(13) Å, **Sn-13**] (ver valores individuales en la tabla 5.9). De todas formas, en estos cuatro compuestos la distancia Sn...N es considerablemente menor en todos los casos (< 0.5 Å) que la suma de sus radios de van der Waals (2.26+1.55= 3.81 Å) lo que indica que en todos ellos existe una interacción intramolecular. Esta interacción hace que en estos casos la geometría esté en transición desde tetraédrica a bipirámide trigonal, acomodando la interacción con el nitrógeno  $sp^2$ .

El grado de transición a la geometría bipirámide trigonal se refleja en otros parámetros estructurales, como en los ángulos de enlace. En el caso de los complejos **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16**, sin enlace Sn-N, se esperaría que todos los ángulos de enlace en torno al átomo de estaño se aproximasen al valor teórico de 107,5° de una geometría tetraédrica. En el caso de que el enlace Sn-N estuviese presente, los átomos etiquetados como C2 (C<sub>caja</sub>), C11 (Me) y C12 (Me) en las estructuras **Sn-9**, **Sn-11** y **Sn-13** y los átomos C2 (C<sub>caja</sub>), C10 (Me) y C11 (Me) en la estructura **Sn-16** (figura 5.2, página 146) constituirían el plano ecuatorial junto con el átomo de estaño, mientras que el otro metilo (C13 para **Sn-9**, **Sn-11** y **Sn-13** y C12 para **Sn-16**) y el átomo de nitrógeno N1 ocuparían las posiciones axiales. En este caso, se esperarían ángulos de 120° para los ángulos de enlace en el plano ecuatorial, ángulos de 90° entre las posiciones ecuatoriales y las axiales y un ángulo de 180° entre las posiciones axiales. Los datos de ángulos de enlace, recogidos en la tabla 5.9, muestran que las mayores discrepancias con respecto a los ángulos teóricos tetraédricos (107,5°) se dan entre los metilos que ocuparían el hipotético plano ecuatorial de la bipirámide trigonal (C11-Sn1-C12). Estos ángulos oscilan entre 118,27(7)° (**Sn-13**) y 121,92(11)° (**Sn-9**) para las cuatro estructuras **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16**, muy próximos sin embargo al valor de

120° esperado para posiciones del plano ecuatorial en geometría bipirámide trigonal. El otro ángulo de enlace que aparece más distorsionado con respecto a la geometría tetraédrica es el ángulo entre el carbono de la caja (C2) y el metilo que ocuparía la posición axial en una hipotética geometría bipirámide trigonal (C13 para **Sn-9**, **Sn-11** y **Sn-13** y C12 para **Sn-16**). Estos ángulos, entre 100,4(6)° (**Sn-16**) y 101,67(12)° (**Sn-11**), se aproximan más al valor teórico de 90° esperado entre posiciones ecuatoriales y axiales de una bipirámide trigonal.

Otro parámetro que refleja la transición de la geometría tetraédrica a la bipirámide trigonal es la posición del átomo de estaño con respecto al hipotético plano ecuatorial de la bipirámide trigonal (C2, C11, C12 para **Sn-9**, **Sn-11** y **Sn-13** y C2, C10, C11 para **Sn-16**). En el caso de que la geometría fuese bipirámide trigonal se esperaría que el átomo metálico formase parte del plano mientras que si fuese tetraédrica se esperaría que el átomo de estaño estuviese desplazado encima del plano. Así, estos átomos de estaño se encuentran 0,5785(22) Å por encima del hipotético plano ecuatorial para **Sn-9**; 0,6368(19) y 0,6434(20) Å para **Sn-16**, 0,6379(10) y 0,6460(10) Å para **Sn-13** y 0,5880(11) Å para **Sn-16**. Puede observarse que los compuestos con interacciones Sn...N más fuertes, **Sn-9** y **Sn-16**, son los que presentan al átomo de estaño más próximo al plano ecuatorial. En el caso de los compuestos **Sn-11b** y **Sn-16b**, con enlace Sn-N, el átomo metálico está más próximo al plano ecuatorial, a 0,2867(24) y 0,3059(25) Å para **Sn-11b** y a 0,2770(14) Å para **Sn-16b**, ligeramente más cerca en este último caso como reflejo de su enlace Sn-N de fuerza ligeramente mayor.

A la vista de todo lo discutido, se concluye que el grado de interacción Sn-N en los derivados base de Schiff sigue el orden **Sn-16b** ≈ **Sn-11b** >> **Sn-16** > **Sn-9** > **Sn-11** > **Sn-13**, pudiéndose considerar la interacción Sn...N en los casos de los derivados de clorodimetilestaño, **Sn-11b** y **Sn-16b**, como un enlace covalente débil, mientras que en los otros cuatro casos debe considerarse como una interacción intramolecular.

Según lo expuesto anteriormente, las geometrías de los compuestos **Sn-11b** y **Sn-16b** pueden considerarse como bipirámides trigonales distorsionadas. El plano ecuatorial está formado en ambos casos por los dos metilos y el carbono de la caja (C2), mientras que las posiciones axiales las ocupan el átomo de cloro y el átomo de nitrógeno. Las geometrías de estos compuestos presentan distorsiones con respecto a la geometría regular. Los valores de ángulos de enlace que implican posiciones ecuatoriales presentan valores en torno al teórico de 120°, si bien el ángulo entre los metilos es más abierto que el teórico [130,25(17)° y 125,38(16)° para **Sn-11b** y 128,61(10)° para **Sn-16b**] y los ángulos con el carbono de la caja son ligeramente más

cerrados que el teórico [entre 111,57(15)° y 115,00(14)° para **Sn-11b** y 110,49(9)° y 115,86(9)° para **Sn-16b**]. La suma de los tres ángulos ecuatoriales es 354,55° y 353,89° para las dos moléculas independientes de la unidad asimétrica, mientras que es 354,96° para **Sn-16b** lo que refleja la desviación del átomo de estaño con respecto al plano ecuatorial (ver más arriba). El ángulo de enlace axial (*trans*), Cl-S-N, refleja también la distorsión, ya que presenta valores de 165,96(7)° y 167,93(7)° para **Sn-11b** y de 167,17(4)° para **Sn-16b**, en vez del teórico de 180°. Esta distorsión es debida al anillo quelato de cinco miembros formado por la coordinación (C, N) del ligando carboranil-imina (**Sn-11b**) o carboranil-benzotiazol (**Sn-16b**), lo que da lugar a valores bajos del ángulo quelato C<sub>caja</sub>-Sn-N [73,93(11)° y 72,69(12)° para **Sn-11b** y para 73,51(7) para **Sn-16b**] comparados con el valor teórico de 90° esperado para una geometría regular.

Los valores de las distancias de enlace Sn-Me son las habituales. En el caso de los compuestos tetraédricos **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16** estas distancias caen entre 2,124(3) Å (**Sn-11**) y 2,1477(18) Å (**Sn-16**). Estos valores son parecidos a los encontrados para el compuesto (2-piridil-carboranil)Me<sub>3</sub>Sn (2,134; 2,141 y 2,153 Å), que es el único derivado de carborano coordinado a trimetilestaño del que se dispone de datos estructurales<sup>159c</sup>. En el caso de los compuestos pentacoordinados las distancias Sn-Me caen entre 2,106(2) Å (**Sn-16b**) y 2,115(2) Å (**Sn-16b**). Como puede observarse, la presencia del cloro coordinado al átomo de estaño reduce ligeramente la distancia de enlace Sn-Me. Esta pequeña reducción se aprecia también en (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-carboranil)ClMe<sub>2</sub>Sn (2,121 Å), que es el único derivado de carborano coordinado a clorodimetilestaño recogido en la bibliografía<sup>159b</sup>. Se han descrito, además, las estructuras de tres ejemplos de derivados de carborano y bromodimetilestaño, que presentan igualmente valores ligeramente más bajos de las distancias Sn-Me que los derivados sin halógenos: (4-<sup>i</sup>Pr-oxazolinil-carboranil)BrMe<sub>2</sub>Sn (2,089 y 2,091 Å)<sup>113</sup>, (2-MeOCH<sub>2</sub>-carboranil)BrMe<sub>2</sub>Sn (2,112 y 2,126 Å)<sup>113</sup>, y (2-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-carboranil)BrMe<sub>2</sub>Sn (2,121 y 2,119 Å)<sup>159a</sup>.

La distancia Sn-C<sub>caja</sub> sigue la misma tendencia que las distancias Sn-Me. Así, las distancias en los derivados de trimetilestaño caen entre 2,203(2) Å (**Sn-9**) y 2,2141(15) Å (**Sn-16**), muy parecidas al valor de 2,207 Å recogido en la bibliografía para (2-piridil-carboranil)Me<sub>3</sub>Sn<sup>159c</sup>. La sustitución de un metilo por un cloro en **Sn-11b** y **Sn-16b** produce un ligero acortamiento de la distancia Sn-C<sub>caja</sub> [2,196(4) y 2,184(4) Å para **Sn-11b** y 2,205(2) Å para **Sn-16b**], tal como ocurre con los otros derivados recogidos en la bibliografía con enlace estaño-halógeno: (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-carboranil)ClMe<sub>2</sub>Sn (2,194 Å)<sup>159b</sup>,

(4-<sup>i</sup>Pr-oxazolinil-carboranil)BrMe<sub>2</sub>Sn (2,197 Å)<sup>113</sup>, (2-MeOCH<sub>2</sub>-carboranil)BrMe<sub>2</sub>Sn (2,194 Å)<sup>113</sup>, y (2-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-carboranil)BrMe<sub>2</sub>Sn (2,204 Å)<sup>159a</sup>.

La disposición del sustituyente electronegativo (cloro) en *trans* al grupo básico de Lewis (nitrógeno) favorece la interacción del nitrógeno. Una consecuencia de la interacción Sn-N es el alargamiento de la distancia Sn-Cl en *trans*. Para apreciar este alargamiento, deberíamos comparar las distancias Sn-Cl encontradas para las dos moléculas independientes de **Sn-11b** [2,4243(11) y 2,4044(11) Å] y la encontrada para **Sn-16b** [2,4204(6) Å] con la distancia Sn-Cl de compuestos tipo C-carboranil-Me<sub>2</sub>ClSn que no incluyan átomos dadores extra que interaccionen con el estaño. Desafortunadamente, la bibliografía no recoge datos estructurales de compuestos de este tipo. La distancia Sn-Cl en compuestos organometálicos del tipo SnC<sub>3</sub>Cl depende de la naturaleza del grupo orgánico dador de carbono. En el caso de Me<sub>3</sub>SnCl la distancia Sn-Cl es 2,430 Å<sup>171</sup>, mientras que la sustitución de un metilo por un arilo disminuye la distancia Sn-Cl, como en (p-<sup>t</sup>Bu-Ph)Me<sub>2</sub>SnCl (2,405 Å)<sup>172</sup>, o en (2,4,6-Me<sub>3</sub>Ph)Me<sub>2</sub>SnCl (2,408 Å)<sup>173</sup>. La sustitución de un metilo por un grupo C-carboranilo debería disminuir aún más la distancia Sn-Cl, ya que la distancia Sn-C aumenta en ese sentido (Sn-Me < Sn-Ph < Sn-carborano). Por esta razón, se podría estimar que la distancia Sn-Cl en el derivado de carborano debería ser menor de 2,40 Å. A la vista de esta estimación, se ve que las distancias encontradas en nuestros compuestos **Sn-11b** y **Sn-16b** siguen la tendencia normal de alargarse con respecto a la situación sin interacción Sn-N.

Los valores de las distancias C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> son parecidos a los encontrados en otros derivados organoestánnicos de carborano recogidos en la bibliografía. Así, los derivados de trimetilestaño **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16** presentan valores entre 1,652(3) Å (**Sn-9**) y 1,6624(19) Å (**Sn-13**), parecidos al valor de 1,668 Å recogido en la bibliografía para (2-piridil-carboranil)Me<sub>3</sub>Sn<sup>159c</sup>, mientras que los derivados de clorodimetilestaño **Sn-11b** y **Sn-16b** presentan distancias C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> de 1,650(5) y 1,647(5) Å para **Sn-11b** y de 1,642(3) Å para **Sn-16b**, muy parecidos al valor de 1,642 Å recogido para (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-carboranil)ClMe<sub>2</sub>Sn<sup>159b</sup>.

El valor de la distancia de enlace imino, C=N, muestra poca variación de unas estructuras a otras. Así, aunque la interacción Sn-N debería alargar ligeramente el enlace C=N, los valores obtenidos no muestran una tendencia clara. Un ejemplo significativo es el del derivado pentacoordinado **Sn-11b**, cuyas dos moléculas independientes presentan valores de distancias C=N de 1,265(5) y 1,250(5) Å, que se deben comparar con el valor obtenido en el ligando de partida **11**, 1,259(3) Å.

El resto de los parámetros estructurales de los ligandos base de Schiff y benzotiazol de estos compuestos son los habituales y no serán comentados.

Por último, se podría tratar de comparar estas estructuras con las de derivados análogos orgánicos, es decir, intercambiando la caja de carborano por un anillo fenilo. De esta forma, se podría tratar de analizar la influencia de la unidad carborano en la coordinación del nitrógeno al metal. Desafortunadamente, la base de datos CSD no recoge la estructura de ningún derivado organoestánnico derivado de ligandos análogos orgánicos base de Schiff o benzotiazol. Los ejemplos más relevantes de derivados organoestánnicos con grupos  $-\text{SnMe}_3$  o  $-\text{SnMe}_2\text{Cl}$  en *orto* a grupos dadores  $\text{C}=\text{N}$ , los proporcionan los complejos {2-[4(S)-Isopropil-2-oxazolinil]fenil}-trimetilestaño y {2-[4(S)-Isopropil-2-oxazolinil]fenil}-clorodimetilestaño<sup>161</sup>. En el caso del derivado de trimetilestaño, la distancia de interacción  $\text{Sn}\cdots\text{N}$ , 2,871 Å, es ligeramente más corta que la encontrada para el derivado de trimetilestaño con ligando benzotiazol **Sn-16**, 2,9080(14) Å, aunque del mismo orden. Sin embargo, el derivado oxazolina descrito en la bibliografía con clorodimetilestaño, presenta una distancia de enlace  $\text{Sn}-\text{N}$  de 2,449 Å, más larga que la encontrada en **Sn-16b**, 2,4204(6) Å. Por esta razón, y a pesar de que los datos bibliográficos son escasos, se puede decir que la unidad carborano no parece influir demasiado en la interacción  $\text{Sn}-\text{N}$  en estos compuestos organoestánnicos.

### 5.3.1.2 Caracterización de los complejos derivados de las bases de Schiff 12 y 14. Complejos Pd-12, Pt-12 y Pt-14.

La caracterización de los compuestos **Pd-12**, **Pt-12** y **Pt-14** se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido: análisis elemental, espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{31}\text{P}$ , espectroscopia IR y espectrometría de masas. En el caso del compuesto **Pt-14** no fue posible realizar su caracterización mediante espectroscopia de RMN ya que el compuesto se descompuso en los disolventes en los que se intentaron realizar los experimentos ( $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO}-d_6$ ). En los tres casos fue posible el estudio de su estructura mediante difracción de rayos X.

Los datos de análisis elemental para los complejos **Pd-12**, **Pt-12** y **Pt-14** se recogen en la siguiente tabla (tabla 5.11):

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>Pd-12</b> [ $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{B}_{10}\text{NPSPd}$ ] $\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	51,8 (51,7)	5,5 (5,6)	1,9 (1,9)	4,5 (4,4)
<b>Pt-12</b> [ $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{B}_{10}\text{NPSPt}$ ]	43,2 (44,1)	4,3 (4,1)	1,7 (1,9)	4,0 (4,4)
<b>Pt-14</b> [ $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{Se}_2\text{Pt}$ ]	48,1 (47,3)	4,5 (4,6)	2,0 (2,0)	-

**Tabla 5.11.** Datos analíticos para los complejos **Pd-12**, **Pt-12** y **Pt-14**.

Todos los datos obtenidos concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas. En el caso de **Pd-12**, los resultados concuerdan con el solvato de éter etílico. Esta molécula de Et<sub>2</sub>O de cristalización se observa tanto en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H como por difracción de rayos X, donde se comprueba que ocupa huecos de la red cristalina.

En los espectros de IR de estos compuestos se observa la banda correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ , en un rango de 2606 a 2562 cm<sup>-1</sup> (tabla 5.12), propio de compuestos que contienen el clúster carborano en su forma *closa*, lo que demuestra que no han sufrido degradación durante las reacciones.

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )	C <sub>caja</sub> -H	B-H	C=N
<b>Pd-12</b>	3050	2606-2562	1573
<b>Pt-12</b>	3053	2589	1574
<b>Pt-14</b>	3059	2588	1645

**Tabla 5.12.** Datos de espectroscopia IR para los complejos **Pd-12**, **Pt-12** y **Pt-14**.

La banda correspondiente al grupo imino,  $\nu(\text{C=N})$ , es muy indicativa de la coordinación del nitrógeno al metal. Así, para **Pd-12** y **Pt-12** esta banda aparece desplazada a menores números de onda con respecto al disulfuro precursor **12** (unos 65 cm<sup>-1</sup>), como consecuencia de esta coordinación. En cambio, para **Pt-14** esta banda aparece prácticamente en el mismo sitio (1645 cm<sup>-1</sup>) que para el diselenuro precursor **14** (1638 cm<sup>-1</sup>), ya que en este caso el nitrógeno no se implica en la coordinación al metal.

Los espectros de masas de **Pd-12** y **Pt-12** han sido realizados mediante la técnica FAB de ion positivo de baja resolución. En sus espectros se observa el pico del ion pseudomolecular,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , que es, además, el pico base de ambos espectros (ver tabla 5.13). Se observa también el pico  $[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$  que confirma la presencia de trifenilfosfina como coligando en los complejos.

masas	$[\text{M}+\text{H}]^+$	$[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$
<b>Pd-12</b>	646,2 (100)	263,1 (72)
<b>Pt-12</b>	735,2 (100)	263,1 (47)
	$[\text{M}-(\text{14})_{1/2}-\text{PPh}_3]^+$	$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^+$
<b>Pt-14</b>	783,2 (49)	719,1 (100)

**Tabla 5.13.** Datos de espectrometría de masas para los complejos **Pd-12**, **Pt-12** y **Pt-14**. Entre paréntesis se indica la intensidad de la señal (%).

El espectro de **Pt-14** se ha realizado mediante la técnica ESI de ion positivo de baja resolución. En este caso no se observa el pico del ion molecular (o pseudomolecular) a pesar de haber empleado la técnica de ionización más suave. De 186

hecho, el fragmento localizado de mayor masa corresponde a la pérdida de uno de los ligandos selenolato y de una de las fosfinas,  $[M-(\mathbf{14})_{1/2}-PPh_3]^+$ . Se observan además otros fragmentos, como el correspondiente a platino coordinado a dos fosfinas,  $[Pt(PPh_3)_2]^+$ .

Sólo se han obtenido datos de RMN de los complejos tiolato **Pd-12** y **Pt-12** (RMN de  $^1H$ ,  $^{11}B$  y  $^{31}P$ ). En el caso del selenolato **Pt-14**, su menor estabilidad en disolución no permitió el registro de espectros de calidad.

Los datos de RMN de  $^1H$  de los complejos tiolato **Pd-12** y **Pt-12** se recogen en la tabla 5.14. Lo más destacable es la aparición del protón imínico a campo bajo, a 8,23 y 8,33 ppm, respectivamente. Estas señales aparecen como dobletes debido al acoplamiento con el núcleo  $^{31}P$ . Además, para el derivado de platino **Pt-12** se observan los satélites por acoplamiento con el núcleo  $^{195}Pt$  [ $^3J(^1H-^{195}Pt)=91$  Hz]. Estos datos confirman la coordinación del nitrógeno al centro metálico. Aún a campo bajo, en la zona aromática, aparecen las señales correspondientes a los protones del coligando  $PPh_3$  como dos multipletes de intensidades 6:9 para los protones en *orto* (7,73 y 7,70 ppm) y *meta* y *para* (7,43 y 7,45 ppm) al átomo de fósforo. El resto de los protones aromáticos aparecen entre 7,34 y 6,70 ppm.

$^1H$ RMN	$HC=N$ ( $^4J[^1H-^{31}P]$ )	<i>o</i> - $PPh_3$	<i>m,p</i> - $PPh_3$	aromáticos	$C_{caja}H$
<b>Pd-12</b>	8,23 (6)	7,73	7,43	7,34-6,76	4,16
<b>Pt-12</b>	8,33 (8)	7,70	7,45	7,19-6,70	3,98

**Tabla 5.14.** Datos de RMN de  $^1H$  para los compuestos **Pd-12** y **Pt-12**.

Las señales correspondientes al grupo C-H del carborano aparecen a campo más alto, a 4,16 y 3,98 ppm, ligeramente desplazadas con respecto a la señal del disulfuro precursor **12** (4,51 ppm).

En los espectros de RMN de  $^{11}B$  de **Pd-12** y **Pt-12** se observan seis señales entre -1,7 y -13,7 ppm, como se recoge en la tabla 5.15.

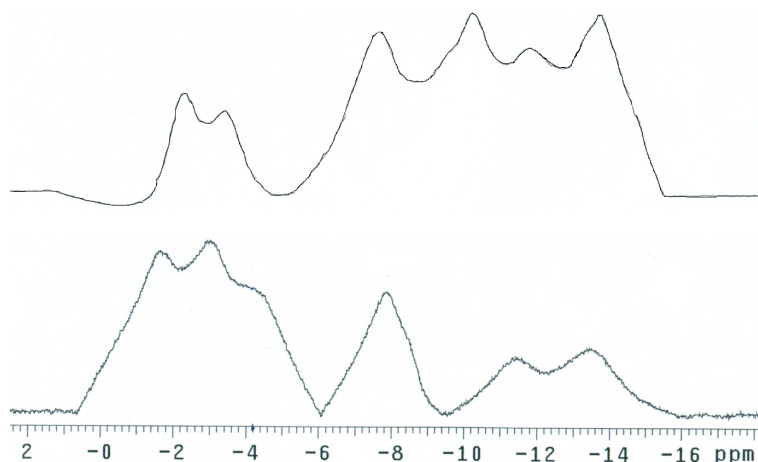
$^{11}B$ RMN	señales (ppm)
<b>Pd-12</b>	-2,4; -3,6; -7,7; -10,2; -11,8; -13,7
<b>Pt-12</b>	-1,7; -3,0; -4,1; -7,9; -11,4; -13,4

**Tabla 5 15.** Datos de RMN de  $^{11}B$  para los compuestos **Pd-12** y **Pt-12**.

Los espectros recogidos muestran señales en el rango propio de los derivados *c/oso*. Desafortunadamente, la calidad de los espectros no es suficiente para distinguir con claridad la posición de metalación sobre la caja, B3 para **Pd-12** y B4 para **Pt-12**, tal como indican los estudios de difracción de rayos X (ver más adelante). De todas formas, tal como se aprecia en la figura 5.10, los dos compuestos muestran un patrón



distinto en las señales de boro, lo que apoya que la metalación ha ocurrido sobre posiciones diferentes.



**Figura 5.10.** Comparación entre los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de **Pd-12** (arriba) y **Pt-12** (abajo).

En los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  se observan las señales correspondientes al núcleo de  $^{31}\text{P}$  del coligando  $\text{PPh}_3$ . Esta señal aparece a 33,2 ppm para **Pd-12** y 15,4 ppm para **Pt-12**. En el caso del complejo de platino **Pt-12** pueden observarse los satélites debidos al acoplamiento con el núcleo de  $^{195}\text{Pt}$ . La constante de acoplamiento,  $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ , es de 4164 Hz.

#### **5.3.1.2.1 Descripción de las estructuras cristalinas Pd-12 y Pt-12.**

Se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los complejos de paladio y platino coordinados al tiolato derivado del ligando base de Schiff disulfuro **12**, compuestos **Pd-12** y **Pt-12**. Las estructuras de estos dos compuestos son similares y se discutirán de forma conjunta. Los monocristales del compuesto **Pd-12** se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en una mezcla de éter dietílico y hexano, mientras que los monocristales de **Pt-12** se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución en una mezcla de diclorometano y hexano.

La figura 5.3 (página 150) muestra perspectivas de los compuestos **Pd-12** y **Pt-12** con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 5.16. Una selección de distancias y ángulos de enlace para estos compuestos se encuentra recogida, respectivamente, en las tablas 5.17 y 5.18. Los valores completos de distancias y



ángulos se encuentran recogidos en las tablas S47-S50, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

	<b>Pd-12·(Et<sub>2</sub>O)</b>	<b>Pt-12</b>
Fórmula empírica	C <sub>31</sub> H <sub>40</sub> B <sub>10</sub> NOPSPd	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> B <sub>10</sub> NPSPt
Masa molecular (g/mol)	720,17	734,74
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pna2(1)	Pbca
a (Å)	13,2615(10)	13,2618(6)
b (Å)	25,726(2)	18,7365(7)
c (Å)	10,2527(9)	23,9254(12)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3497.9(5)	5945.0(5)
Z	8	8
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,663	4,866
Tamaño del cristal	0,24x0,06x0,05	0,32x0,13x0,03
Refl. recogidas/únicas	25905/6364 [R(int)=0,1193]	46057/6339 [R(int)=0,1237]
Datos / restr. / parámetros	6364/7/420	6339/180/370
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,024	1,007
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0562; wR <sup>2</sup> =0,0934	R1=0,0430; wR <sup>2</sup> =0,0671
Índices R (todos los datos)	R1=0,1023; wR <sup>2</sup> =0,1108	R1=0,0973; wR <sup>2</sup> =0,0825

**Tabla 5.16.** Datos cristalográficos para **Pd-12** y **Pt-12**.

La unidad asimétrica del compuesto **Pd-12** presenta una molécula de complejo y una molécula de éter dietílico de cristalización que ocupa huecos en la red cristalina de este compuesto. Esta molécula de disolvente no interacciona con el complejo y no será tenida en cuenta en la discusión.

	<b>M-B</b>	<b>M-N</b>	<b>M-S</b>	<b>M-P</b>	<b>C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub></b>
<b>Pd-12</b>	2,036(13)	2,100(8)	2,375(3)	2,236(3)	1,640(16)
<b>Pt-12</b>	2,094(8)	2,084(6)	2,3660(18)	2,2169(19)	1,636(12)
	<b>Rango C-B</b>	<b>Rango B-B</b>	<b>C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub></b>	<b>C=N</b>	
<b>Pd-12</b>	1,686(17)-1,772(16)	1,756(17)-1,820(19)	1,445(13)	1,277(12)	
<b>Pt-12</b>	1,605(15)-1,764(13)	1,740(14)-1,814(13)	1,485(11)	1,270(9)	

**Tabla 5.17.** Selección de distancias de enlace (Å) para **Pd-12** y **Pt-12**.

	<b>B-M-N</b>	<b>N-M-S</b>	<b>S-M-P</b>	<b>P-M-B</b>
<b>Pd-12</b>	84,3(4)	84,3(2)	97,69(10)	93,7(4)
<b>Pt-12</b>	84,2(3)	84,54(17)	98,37(7)	92,8(2)
	<b>B-M-S</b>	<b>P-M-N</b>	<b>C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub></b>	<b>C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub>-N</b>
<b>Pd-12</b>	168,6(4)	176,3(2)	117,7(9)	119,8(10)
<b>Pt-12</b>	168,1(2)	176,16(17)	120,6(7)	118,0(7)

**Tabla 5.18.** Selección de ángulos de enlace (°) para **Pd-12** y **Pt-12**.

Los complejos **Pd-12** y **Pt-12** son especies moleculares, monómeras y neutras, en los que el átomo metálico está tetracoordinado presentando una geometría plano cuadrada distorsionada, tal como se espera de complejos de Pd(II) y Pt(II) (sistemas  $d^8$ ). En ambos casos, el átomo metálico se encuentra coordinado a cuatro átomos dadores de naturaleza diferente, ya que se coordina al átomo de fósforo de un ligando trifenilfosfina, y a los átomos de azufre, nitrógeno y boro del ligando carborano base de Schiff. De esta forma, el ligando trifenilfosfina se comporta como un ligando neutro monodentado terminal, mientras que el ligando carborano base de Schiff se comporta como un ligando dianiónico tridentado quelato (B, N, S). La coordinación del ligando base de Schiff genera dos anillos quelato de cinco miembros cada uno.

La diferencia fundamental entre los complejos de paladio y platino es que en el primer caso, **Pd-12**, la posición de la caja metalada es el boro B3, es decir, conectado a los dos carbonos de la caja, mientras que en el caso del compuesto de platino, **Pt-12**, la metalación ocurre sobre el boro B4, unido únicamente al carbono de la caja funcionalizado.

Los cuatro átomos dadores (B, N, S y P) y el átomo metálico son esencialmente coplanares (rms: 0,0283 Å para **Pd-12** y rms: 0,0276 Å para **Pt-12**). Esto se refleja en las sumas de los valores de los ángulos de enlaces *cis* ( $84,3+84,27+97,69+93,7= 359,96^\circ$  para **Pd-12** y  $84,2+84,54+98,37+92,8= 359,91^\circ$  para **Pt-12**) coincidentes en ambos casos con el valor teórico de  $360^\circ$  para coordinación plana. Sin embargo, los poliedros de coordinación están distorsionados con respecto a la disposición ideal plano cuadrada. La principal fuente de distorsión se debe a que el ligando carborano base de Schiff es rígido y su coordinación como tridentado quelato genera dos anillos quelato rígidos de cinco miembros que son coplanares con el plano ecuatorial. Los ángulos quelato, B-M-N y N-M-S, presentan en los dos complejos valores menores que el valor teórico de  $90^\circ$  [ $84,3(3)^\circ$  y  $84,27(17)^\circ$  respectivamente para **Pd-12** y  $84,2(3)^\circ$  y  $84,54(17)^\circ$  para **Pt-12**]. Esta distorsión se refleja en valores mayores de  $90^\circ$  para los ángulos *cis* que implican a la trifenilfosfina terminal [ $93,7(3)^\circ$  y  $97,69(7)^\circ$  para **Pd-12** y  $92,8(2)^\circ$  y  $98,37(7)^\circ$  para **Pt-12**]. Este mismo efecto se refleja en los valores de los ángulos *trans*. Así, mientras que el ángulo N-M-P tiene un valor de  $176,30(17)^\circ$  para **Pd-12** y  $176,16(17)^\circ$  para **Pt-12**, muy próximos al teórico de  $180^\circ$ , el otro ángulo *trans*, B-M-S, presenta un valor de  $168,6(3)^\circ$  para **Pd-12** y de  $168,1(2)^\circ$  para **Pt-12**, mucho más alejados del valor teórico de  $180^\circ$ , ya que los átomos de boro y azufre dadores están implicados en la coordinación quelato rígida.

Los datos de las cajas de los grupos carborano son interesantes, ya que permiten distinguir la distinta posición de metalación de los átomos metálicos (B3 para

paladio y B4 para platino). Teniendo en cuenta que en estos compuestos uno de los carbonos de la caja no está funcionalizado (C-H) y que los átomos de boro y carbono sólo se diferencian en un electrón, la distinción entre las posiciones C-H y B-H mediante la técnica de difracción de rayos X se complica. Por esta razón, en estos casos se suelen utilizar las distancias de enlace entre los átomos de la caja para apoyar la asignación. Tal como se comentó anteriormente (sección 4.3.2.1.1), el mayor radio covalente del boro hace que el orden de distancias sea B-B > B-C > C-C. La localización del grupo CH sobre la caja de carborano se ha hecho de forma que la distancia C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> resultante fuese la más baja de las distancias que implican al carbono funcionalizado con el grupo base de Schiff (C1). Esta asignación reveló que en el caso del complejo **Pd-12**, la posición metalada sobre la caja es el boro B3, mientras que en caso del complejo de platino **Pt-12** es el boro B4. Tal como se indica en la discusión de resultados, este resultado es inesperado, ya que la posición esperada de metalación es uno de los boros unidos a los dos carbonos (boros B3 y B6), ya que son las posiciones más electrófilas. De todas formas, el refinamiento de la estructura de platino asignando la metalación sobre el boro B3 da lugar a índices cristalográficos finales peores. Este hecho, junto con los valores de las distancias de enlace de la caja, apoya que en el caso de platino la metalación ha ocurrido sobre la posición inesperada B4. Por otra parte, tal como se indicó también en la caracterización del compuesto, el distinto patrón de RMN de <sup>11</sup>B que producen los dos complejos en disolución apoya que la metalación ha ocurrido sobre posiciones diferentes. Esta asignación dio lugar a distancias C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> finales muy similares en ambos casos: 1,640(16) Å para **Pd-12** y 1,636(12) Å para **Pt-12**.

Tal como se mencionó en la introducción, la bibliografía recoge muy pocos ejemplos de unidades *orto-closo*-carborano metaladas con paladio o platino sobre los átomos de boro. Los cuatro ejemplos descritos de paladio y los tres de platino se recogen en la tabla 5.19, junto con una selección de sus distancias:

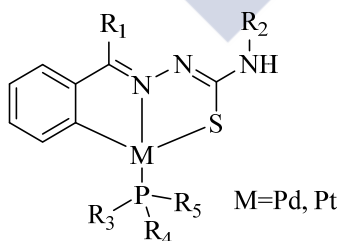
compuesto	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	M-B
[PdCl(PEt <sub>3</sub> )(1-P <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> -carborano-K <sup>2</sup> P,B)] <sup>88</sup>	1,638	2,046
[PdCl(1-P <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> -carborano-K <sup>2</sup> P,B)] <sub>2</sub> <sup>88</sup>	1,626	2,038
[PdCl(1,2-(CH(OH)py) <sub>2</sub> -carborano-K <sup>3</sup> N,N,B)] <sup>89</sup>	1,708	2,022
[PdCl(1,2-(CH(OH)-6Mepy) <sub>2</sub> -carborano-K <sup>3</sup> N,N,B)] <sup>89</sup>	1,696	2,017
[PtCl(1-PPh <sub>2</sub> -carborano-K <sup>2</sup> P,B)(1-PPh <sub>2</sub> -carborano-K <sup>1</sup> P)] <sup>83</sup>	1,672	2,069
[PtCl(1-(5-pTolil-2,2'-bipirid-6-il)-2-Ph-carborano-K <sup>3</sup> N,N,B)] <sup>87</sup>	1,685	1,903
[PtCl(1-(5-4BrPh-2,2'-bipirid-6-il)-2-Ph-carborano-K <sup>3</sup> N,N,B)] <sup>87</sup>	1,661	1,942

**Tabla 5.19.** Selección de distancias de enlace para los derivados de paladio y platino con metalación sobre la caja depositados en CSD.

Los valores de las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  son comparables a los encontrados en nuestros compuestos, especialmente los de los dos primeros compuestos de paladio indicados, con grupos C-H sin funcionalizar. Hay que destacar que los siete ejemplos descritos en la bibliografía presentan metalación sobre el boro B3 y que, en todos los casos, las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  son las distancias más bajas que implican al carbono de la caja funcionalizado con grupos dadores (C1).

El radio covalente del paladio (1,39 Å) y el del platino (1,38 Å) son muy similares debido a la contracción lantánida, por lo que sus distancias de enlace son muy parecidas. Por esta razón, discutiremos de forma conjunta los valores de distancias de enlace de los complejos de paladio y platino. El valor de la distancia de enlace Pd-B en el compuesto **Pd-12**, 2,036(13) Å, es muy parecida a los valores de los compuestos descritos en la bibliografía, recogidos en la tabla anterior. Sin embargo, el valor para el complejo de platino **Pt-12**, 2,094(8) Å, es claramente superior. Una posible explicación podría ser la diferente posición de metalación en este compuesto de platino, sobre una posición menos dadora (B4).

Nuestros complejos **Pd-12** y **Pt-12** representan los primeros ejemplos de complejos de paladio y platino con entorno de coordinación [M(BNSP)], M= Pd, Pt. Por esta razón, la mejor comparación estructural se puede establecer con complejos con entornos de coordinación [M(CNSP)] M= Pd, Pt, en los que el ligando de fósforo sea una fosfina terminal y los átomos dadores S(tiolato), N(imino) y C pertenezcan a un mismo ligando que actúe como tridentado quelato formando dos anillos quelato de cinco miembros. Existen varios ejemplos de este tipo de compuestos, sobre todo en el campo de los complejos de paladio y platino con tiosemicarbazonas. La figura 5.11 muestra el esquema general de los complejos de este tipo que se utilizarán para comparaciones estructurales.



**Figura 5.11.** Estructura general de los complejos de Pd y Pt con ligandos tiosemicarbazona de la bibliografía.

La bibliografía recoge datos cristalográficos de 29 complejos de paladio<sup>174</sup> y 6 complejos de platino<sup>175</sup> derivados de la estructura general anterior, con distintos grupos R. Es interesante comparar los valores de las distancias Pd-B encontradas en

nuestros compuestos con las distancias de enlace Pd-C de los complejos de comparación, ya que da una idea de la fuerza relativa del enlace Pd-B. Así, en los complejos con ligandos semicarbazona derivados de la estructura mostrada más arriba, las distancias M-C (M= Pd, Pt) caen en el rango 2,018-2,103 Å, con un valor medio de 2,039 Å, muy parecido a los valores de 2,036(9) Å (**Pd-12**) y 2,094(8) Å (**Pt-12**) obtenidos para la distancia Pd-B de nuestros compuestos. Teniendo en cuenta que el radio covalente del átomo de boro (0,88 Å) es mayor que el radio covalente del átomo de carbono (0,77 Å), se esperaría que las distancias de enlace M-B (M= Pd, Pt) fueran más largas que las M-C. Al encontrar valores similares para esas distancias, se concluye que el enlace M-B es más fuerte que el enlace M-C. Ya que la energía del enlace está relacionada con la influencia *trans* que el ligando genera, esto sugiere que este átomo de boro presentará una influencia *trans* mayor que el carbono. Esta influencia se refleja en valores altos de las distancias metal-ligando en posición *trans*. De hecho, los valores de las distancias M-S en nuestros compuestos son 2,375(3) Å para **Pd-12** y 2,3660(18) Å para **Pt-12**, ambas fuera del rango 2,301-2,356 Å encontrado para los complejos con ligandos semicarbazona de comparación (mediana: 2,333 Å). Estos valores altos son reflejo de la mayor influencia *trans* del boro respecto al carbono, derivado de su carácter más dador. Nótese que la distancia M-S en el compuesto de paladio **Pd-12**, 2,375(3) Å, es mayor que la distancia en el compuesto de platino **Pt-12**, 2,3660(18) Å, lo cual es un reflejo de las distancias M-B en *trans* (menor en el compuesto de paladio **Pd-12**).

Las distancias M-N en nuestros compuestos son 2,100(8) Å para **Pd-12** y 2,084(6) Å para **Pt-12**, ambas mayores que las encontradas en los compuestos de comparación, rango 2,008-2,064 Å (mediana: 2,029 Å). En este caso, la explicación parece más un efecto geométrico derivado del mayor tamaño de la caja de carborano con respecto a un anillo fenilo. Parece que la interacción con el boro (carbono en los compuestos de comparación) determina más la geometría de estos compuestos que la interacción con el nitrógeno  $sp^2$ . Por último, el valor de la distancia de enlace M-fosfina en nuestros compuestos es 2,236(3) Å (Pd) y 2,2169(19) Å (Pt). Los dos valores caen dentro del rango 2,210-2,274 Å (mediana: 2,254 Å) encontrado para las fosfinas terminales de los complejos de comparación. Los valores son algo bajos, en comparación, lo cual es también debido a la menor energía de los enlaces M-N en *trans*, más largos de lo normal, como se acaba de ver.

Con respecto a los parámetros estructurales del ligando carborano base de Schiff, los valores de las distancias de enlace de los grupos imino, C=N, 1,277(8) Å (Pd) y 1,270(9) Å (Pt), son ligeramente superiores al valor medio de 1,260 Å encontrado en

el caso del ligando disulfuro de partida **12**, cuya estructura fue descrita anteriormente. Este alargamiento es resultado de la (débil) coordinación del grupo imino al átomo metálico. Los valores de las distancias de enlace dentro de la caja del carborano caen dentro de los rangos habituales. Las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ , 1,640(16) Å (Pd) y 1,636(12) Å (Pt) son similares al valor medio de 1,627 Å encontrado en el ligando disulfuro de partida **12**.

### 5.3.1.2.2 Descripción de la estructura cristalina Pt-14.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X del complejo de platino **Pt-14**, por evaporación lenta de una disolución del compuesto en una mezcla de éter dietílico y hexano. La figura 5.3c (página 150) muestra una perspectiva del compuesto con el esquema de numeración empleado. Los datos cristalográficos están recogidos en la tabla 5.20 y una selección de distancias y ángulos de enlace se encuentra recogida, respectivamente, en las tablas 5.21 y 5.22. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S51 y S52, respectivamente, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

<b>Pt-14</b>	
Fórmula empírica	$C_{54}H_{62}B_{20}N_2P_2Se_2Pt$
Masa molecular (g/mol)	1370,20
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2(1)/c$
a (Å)	10,1883(10)
b (Å)	27,940(2)
c (Å)	12,0423(12)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	96,474(6)
$\gamma$ (°)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3406,1(5)
Z	2
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	3,210
Tamaño del cristal (mm)	0,16x0,14x0,10
Refl. recogidas/únicas	48234/6715 [R(int)=0,0621]
Datos / restr. / parámetros	6715/120/371
Bondad del ajuste (según $F^2$ )	1,067
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1=0,0402$ ; $wR^2=0,0944$
Índices R (todos los datos)	$R1=0,0572$ ; $wR^2=0,1011$

**Tabla 5.20.** Datos cristalográficos para **Pt-14**.

Pt-P	Pt-Se	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub>
2,3105(13)	2,4622(5)	1,568(9)	1,486(9)
Rango C-B	Rango B-B	C=N	
1,626(9)-1,823(14)	1,529(17)-2,046(17)	1,251(7)	

**Tabla 5.21.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Pt-14**.

Se-Pt-P	Se-Pt-P <sup>#1</sup>	P-Pt-P <sup>#1</sup>	Se-Pt-Se <sup>#1</sup>	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub>	C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub> -N
94,55(3)	85,45(3)	180,0	179,999(15)	116,4(5)	119,2(6)

**Tabla 5.22.** Selección de ángulos (°) de enlace para **Pt-14**.

El complejo es una especie molecular, monómera y neutra, en la que el átomo de platino presenta número de coordinación cuatro en una geometría plano cuadrada distorsionada. El entorno de coordinación es *trans*-[PtSe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>], ya que el átomo de platino se coordina a dos ligandos neutros trifenilfosfina que actúan como ligandos terminales a través de su átomo de fósforo, y a dos ligandos terminales monoaniónicos selenolato-carborano. De esta forma, el átomo metálico se encuentra en un estado de oxidación +2. El átomo metálico está situado sobre un centro de inversión [operación de simetría #1: -x, -y, -z], lo que hace que los dos ligandos trifenilfosfina y los dos ligandos selenolato-carborano sean equivalentes por simetría. Así, los dos ángulos *trans*, P-Pt-P y Se-Pt-Se, son de 180°, aunque los ángulos *cis* están algo desviados del valor teórico de 90°, 94,55(3)° y 85,45(3)°, probablemente por efectos estéricos. De la misma forma, el átomo de platino y los cuatro átomos dadores están exactamente sobre el plano de enlace (rms: 0,000 Å), por lo que en conjunto, se trata de una geometría muy cercana a la regular.

Las distancias Pt-Se [2,4622(5) Å] y Pt-P [2,3105(13) Å] son similares a las encontradas en otros selenolatos de platino con entorno de coordinación *trans*-[PtSe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>]. Así, por ejemplo, el compuesto *trans*-[Pt(PhSe)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] presenta distancias Pt-Se de 2,453 y 2,455 Å, mientras que las distancias Pt-P son de 2,314 y 2,325 Å<sup>176</sup>. Los ligandos selenolato se disponen hacia caras diferentes del plano de enlace, tal como impone el centro de inversión sobre el átomo de platino. Esta misma disposición es la encontrada en el compuesto de comparación *trans*-[Pt(PhSe)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Los parámetros estructurales del ligando carborano son parecidos a los encontrados para los ligandos libres base de Schiff (**9-13** y **15**), ya que sólo el átomo de selenio interacciona con el átomo de platino. Así, tanto la distancia del enlace imino C=N, 1,251(7) Å, como la distancia C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub>, 1,486(9) Å, caen en los mismos rangos que los ligandos libres, respectivamente 1,248(5)-1,272(5) Å y 1,485(3)-1,494(4) Å. Sin embargo, los parámetros de la caja del carborano aparecen distorsionados, tanto la distancia C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>, 1,568(9) Å, con un valor más bajo que los encontrados en los



ligandos libres, 1,622(3)-1,637(2) Å, como las distancias C-B y las distancias B-B, en rangos 1,626(9)-1,823(14) Å y 1,529(17)-2,046(17) Å, respectivamente. Estos valores inusuales indican, probablemente, cierto grado de desorden en la caja de carborano.

### 5.3.1.3 Caracterización de los complejos derivados de las bases de Schiff 9, 11 y 13. Complejos Pt-9, Pt-11 y Pt-13.

Los complejos de platino obtenidos sólo han podido ser caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal. En los tres casos se empleó la totalidad de la muestra para la obtención de monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Una vez medidas sus estructuras cristalinas, se comprobó que las disoluciones mostraban una clara descomposición, por lo que sus estructuras no pudieron ser confirmadas por otras técnicas.

#### 5.3.1.3.1 Descripción de las estructuras cristalinas Pt-9, Pt-11 y Pt-13.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los complejos de platino con ligandos base de Schiff derivados de *nido*-carborano **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-13**. Los tres complejos son isoestructurales, por lo que sus estructuras se discutirán de forma conjunta. En los tres casos se obtuvieron los cristales por evaporación lenta de sus disoluciones en una mezcla de diclorometano y hexano.

Las unidades asimétricas de las tres estructuras cristalinas presentan dos moléculas de complejo, por lo que los parámetros estructurales aparecerán duplicados. Además, las tres estructuras presentan tres moléculas de diclorometano de cristalización por unidad asimétrica, alojadas en los huecos de las redes cristalinas. Estas moléculas no serán tenidas en cuenta para la discusión.

La figura 5.4 (página 156) muestra perspectivas de los compuestos **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-13** con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 5.23. Una selección de distancias y ángulos de enlace para estos compuestos se encuentra recogida, respectivamente, en las tablas 5.24 y 5.25. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S53-S58, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).



	2(Pt-9)-3(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2(Pt-11)-3(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2(Pt-13)-3(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
Fórmula empírica	C <sub>95</sub> H <sub>100</sub> B <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub>	C <sub>95</sub> H <sub>102</sub> B <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	C <sub>95</sub> H <sub>102</sub> B <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>
Masa molecular (g/mol)	2223,10	2257,24	2351,04
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	P-1	P-1
a (Å)	11,1087(7)	11,1121(4)	11,1436(10)
b (Å)	20,8277(16)	20,9612(8)	20,994(2)
c (Å)	20,9899(13)	21,2151(8)	21,261(2)
α (°)	88,128(5)	87,068(2)	86,804(6)
β (°)	82,456(4)	82,087(2)	82,208(5)
γ (°)	80,789(5)	80,329(2)	80,192(5)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4752,0(6)	4822,9(3)	4853,2(9)
Z	2	2	2
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	3,228	3,222	3,908
Tamaño del cristal (mm)	0,22x0,14x0,09	0,14x0,12x0,02	0,20x0,16x0,12
Ref. recogidas/únicas	84756/32757 [R(int)=0,0852]	73529/18998 [R(int)=0,0979]	142903/19759 [R(int)=0,0556]
Datos / restr. / parámetros	32757/39/1164	18998/14/1170	19759/0/1179
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,010	1,036	1,025
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0875; wR <sup>2</sup> =0,2099	R1=0,0551; wR <sup>2</sup> =0,1064	R1=0,0332; wR <sup>2</sup> =0,0701
Índices R (todos los datos)	R1=0,1074; wR <sup>2</sup> =0,2263	R1=0,1013; wR <sup>2</sup> =0,1241	R1=0,0519; wR <sup>2</sup> =0,0769

**Tabla 5.23.** Datos cristalográficos para **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-13**.

	Pt-C1*	Pt-C2*	Pt-B3	Pt-B4	Pt-B5	Pt-P1	Pt-P2	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	Rango C-B	C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub>	C=N
<b>Pt-9</b>	2,786(12)	2,736(12)	2,274(15)	2,205(14)	2,289(15)	2,292(3)	2,279(3)	1,526(17)	1,639(17)-1,766(18)	1,481(17)	1,267(16)
	2,766(12)	2,709(13)	2,270(13)	2,200(15)	2,309(14)	2,289(3)	2,276(3)	1,510(17)	1,638(18)-1,77(2)	1,476(17)	1,292(17)
<b>Pt-11</b>	2,690(8)	2,654(8)	2,246(9)	2,246(9)	2,293(8)	2,302(2)	2,280(2)	1,512(12)	1,639(12)-1,762(12)	1,478(11)	1,242(10)
	2,758(7)	2,706(8)	2,254(9)	2,233(9)	2,327(9)	2,289(2)	2,279(2)	1,528(11)	1,648(12)-1,751(11)	1,466(10)	1,279(10)
<b>Pt-13</b>	2,662(5)	2,644(5)	2,262(5)	2,240(5)	2,289(5)	2,2995(11)	2,2811(11)	1,505(6)	1,648(7)-1,758(7)	1,472(6)	1,255(6)
	2,761(4)	2,701(4)	2,254(5)	2,215(5)	2,316(5)	2,2893(12)	2,2811(10)	1,508(6)	1,650(6)-1,760(7)	1,472(6)	1,263(6)

**Tabla 5.24.** Selección de distancias de enlace (Å) para **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-13**. \*Las distancias Pt-C<sub>caja</sub> (C1, C2) no corresponden a distancias de enlace.

	Rango B-B	P1-Pt-P2	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub>	C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub> -N	C <sub>imino</sub> -N-C <sub>Ph</sub>	ANG1	ANG2	ANG3	ANG4	Torsión
Pt-9	1,72(2)-1,84(2)	96,87(12)	119,2(10)	124,5(12)	116,1(11)	6,43	12,66	5,34	7,36	15(2)
	1,75(2)-1,84(2)	95,42(11)	119,1(11)	122,5(12)	118,6(11)	5,99	11,11	5,36	5,84	7,2(19)
Pt-11	1,744(14)-1,823(12)	97,32(7)	120,0(7)	125,8(8)	120,5(8)	1,86	11,48	5,46	6,03	3,8(13)
	1,748(13)-1,828(13)	95,54(7)	120,8(7)	122,7(8)	119,3(7)	4,87	12,32	5,05	7,28	9,0(11)
Pt-13	1,754(8)-1,821(7)	97,29(4)	121,9(4)	124,5(5)	120,0(4)	2,46	10,52	4,97	5,57	6,6(8)
	1,756(7)-1,831(7)	95,58(4)	120,9(4)	122,8(4)	118,9(4)	4,19	11,79	5,33	6,52	7,5(6)

**Tabla 5.25.** Selección de ángulos de enlace (°) para **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-13**. **ANG1**: ángulo entre planos Pt-P1-P2 y Pt-B3-B5; **ANG2**: ángulo entre el plano B3-C1-C2-B5 y el plano B3-B4-B5; **ANG3**: ángulo entre el plano B3-C1-C2-B5 y el plano de boros B6 a B10; **ANG4**: ángulo entre el plano B3-B4-B5 y el plano de boros B6 a B10. **Torsión**: C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub>-N.

Tal como se indicó en la introducción teórica, se conocen complejos dicarballuro (metala-carborano) desde 1965, cuando se describió el primer derivado<sup>94</sup>. A partir de ese momento, el extenso estudio sobre complejos sándwich derivados de *nido*-carborano permitió distinguir que los iones  $d^8$  y  $d^9$  dan lugar a complejos con distorsiones estructurales en la cara abierta, mientras que iones  $d^6$  y  $d^7$  dan lugar a geometrías más regulares<sup>177,178</sup>.

Nuestros compuestos **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-13** presentan todas las distorsiones habituales que presentan este tipo de compuestos con iones metálicos  $d^8$ . Las más destacables son la desviación con respecto al centroide de la cara abierta  $C_2B_3$  ("slip") y la desviación de la cara  $C_2B_3$  de la planaridad ("fold"). En nuestros tres casos el átomo de platino no ocupa la posición central (centroide) de la cara pentagonal abierta  $C_2B_3$ , sino que se desliza hacia los tres boros, alejándose de los dos carbonos. El plano  $PtP_2$  se dispone casi perpendicular al plano que pasa por el boro B4 y el punto medio del enlace C1-C2. Así, el plano  $PtP_2$  es prácticamente coplanar con los átomos de boro B3 y B5 [rms: 0,0723 y 0,0710 Å para **Pt-9**, 0,0153 y 0,0573 Å para **Pt-11** y 0,0254 y 0,0491 Å para **Pt-13**]. Esto se refleja en valores bajos del ángulo entre el plano  $PtP_2$  y el plano  $PtB_2$  (B3, B5), en el rango 1,86°-6,43° (ver ANG1, tabla 5.25).

Mingos y colaboradores demostraron mediante cálculos de orbital molecular usando el método Hückel extendido, que la conformación que presentan nuestros compuestos es la preferida para los complejos de platino +2 ( $d^8$ )<sup>178</sup>. De todas formas, se ha medido que la barrera de rotación es menor de 30 kJ mol<sup>-1</sup>, similar a las fuerzas de empaquetamiento cristalino, lo que puede dar lugar a desviaciones<sup>179</sup>.

El deslizamiento del platino en la cara del anión dicarballuro se acompaña además de la pérdida de planaridad de la cara pentagonal  $C_2B_3$ . En los tres casos, esta cara pentagonal está doblada como un sobre, de forma que los fragmentos B3-C2-C1-B5 son planos [rms: 0,0106 y 0,0167 Å para **Pt-9**, 0,0036 y 0,0026 Å para **Pt-11** y 0,0035 y 0,0065 Å para **Pt-13**] y forman un pequeño ángulo con el plano de los boros B3-B4-B5, en el rango 10,52-12,66° (ver ANG2, tabla 5.25). Es interesante recordar que la cara abierta  $C_2B_3$  pierde la planaridad por interacción con el metal, ya que las unidades *nido*-carborano presentan esa cara plana, tal como se describió para el compuesto *nido*-11 (rms: 0,0172 Å), ligando del que deriva el complejo **Pt-11**.

La desviación de la planaridad también se puede comprobar por comparación con el pentágono interno de boros B6-B10, que es aproximadamente paralelo a la cara abierta  $C_2B_3$ . Este anillo pentagonal de boros no está afectado por la coordinación al metal, por lo que es prácticamente plano en los tres casos [rms: 0,0470 y 0,0420 Å para **Pt-9**, 0,0485 y 0,0516 Å para **Pt-11** y 0,0424 y 0,0456 Å para **Pt-13**]. Los planos B3-

C2-C1-B5 y B3-B4-B5 de la cara abierta forman pequeños ángulos con esta cara interna de boros, respectivamente en los rangos 4,97-5,46° (ANG3) y 5,57-7,36° (ANG4) (ver valores individuales en tabla 5.25). Estos valores muestran la distorsión del platina-carborano con respecto al icosaedro regular.

El deslizamiento del platino con respecto al centroide de la cara abierta afecta a las distancias platino-boro. Así, el deslizamiento hacia los átomos de boro se refleja en distancias ligeramente menores con el boro central B4. Así, las distancias con este boro B4 caen en el rango 2,200(15)-2,246(9) Å, mientras que para el boro B3 caen en el rango 2,246(9)-2,274(15) Å, y para el boro B5 en el rango 2,289(5)-2,327(9) Å.

Las distancias Pt-C [rango 2,644(5)-2,786(12) Å] son mucho las largas que las Pt-B, lo que refleja la localización de los orbitales frontera del ligando carborano sobre los átomos de boro<sup>178</sup>. En todos los casos, las distancias con el carbono C1 son ligeramente más largas (0,05 Å).

Los valores de distancias Pt-C y Pt-B son similares a las encontradas en las 11 estructuras de compuestos bis(fosfina)-platina-carborano recogidas en la base de datos CSD<sup>178,179,180</sup>, aunque dependen del grado de distorsión que presenta cada caso concreto. Las distancias Pt-P [rango 2,276(3)-2,302(2) Å] son similares a las encontradas en los casos recogidos en la bibliografía y, al igual que en esos casos, una de las distancias (P1) es siempre ligeramente mayor (0,02 Å) que la otra (P2).

Cuando se describió la estructura del ligando **nido-11** (sección 4.3.3.1) se explicó que el paso del ligando *closo* (**11**) a *nido* (**nido-11**) produce una disminución en la distancia C-C, una disminución de las distancias C-B de la cara abierta y un aumento de las distancias B-B de la cara abierta. La coordinación del átomo de platino a la cara abierta produce otra serie de cambios estructurales, aunque de menor magnitud. Así, las distancias C-C experimentan un ligera reducción por coordinación del platino, apareciendo en el rango 1,505(6)-1,528(11) Å, todas ellas ligeramente menores que la encontrada en el ligando libre **nido-11**, 1,568(4) Å. Las distancias C-B de la cara abierta experimentan un alargamiento sustancial. Estas distancias han pasado de ser las distancias C-B más cortas en el compuesto **nido-11** [1,642(4) Å y 1,620(5) Å] a ser las más largas que se encuentran en los complejos [rango 1,745(10)-1,77(2) Å]. Además, son más largas que cualquier distancia C-B encontrada en los ligandos *closo* de partida (**9**, **11**, **13**) o en el compuesto **nido-11**. Las distancias B-B de la cara abierta presentan valores parecidos a los del ligando **nido-11** libre, aunque ligeramente acortadas. Esta ligera reducción hace que ya no sean las distancias B-B más largas encontradas en los complejos, a diferencia del ligando **nido-11** de partida.

Los parámetros estructurales del resto base de Schiff unido a la caja del metala-carborano son muy parecidas a las de los compuestos *closo* de partida (compuestos **9**, **11** y **13**). En particular, destaca la distancia del grupo imino (no coordinado al metal), que cae para nuestros compuestos **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-3** en el rango 1,242(10)-1,292(17) Å, valores muy parecidos a los ligandos *closo* de partida, entre 1,251(3) y 1,268(3) Å.

Una cuestión interesante es la orientación del grupo base de Schiff con respecto a la caja del carborano. En estos complejos **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-3**, el nitrógeno imínico no interacciona en absoluto con el átomo metálico. De hecho, este nitrógeno se dirige hacia el carbono no sustituido del carborano, CH, estableciendo una interacción intramolecular C-H...N, exactamente igual que ocurría en los ligandos libres base de Schiff *closo*. Esta conformación se refleja en los valores de los ángulos de torsión C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub>-N, que se aproximan a 0°. Los valores en los complejos, en el rango 3,8(13)-15(2)° (ver Torsión en tabla 5.25), son muy parecidos a los encontrados en los ligandos *closo* **9** [19,4(3)°], **11** [14,3(4)°] y **13** [7,6(3)°].

### 5.3.2 Ligandos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina. Complejos Pd-18, Pd-20, Pd-21, Pd-23 y Pt-20.

La caracterización de los compuestos de coordinación obtenidos con los ligandos imino-fosfina (**Pd-18**, **Pd-20**, **Pd-21** y **Pt-20**) y con el ligando benzotiazol-fosfina (**Pd-23**) se presentará de forma conjunta, debido a la similitud de los compuestos. Estos complejos se han caracterizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido (análisis elemental, espectroscopia RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P y <sup>11</sup>B, espectroscopia IR y espectrometría de masas). Además, en el caso de los compuestos **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20** fue posible estudiar sus estructuras cristalinas empleando la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

Los datos de análisis elemental para los complejos **Pd-18**, **Pd-20**, **Pd-21**, **Pd-23** y **Pt-20** se recogen en la siguiente tabla (tabla 5.26). Estos datos concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas (entre paréntesis).

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>Pd-18</b> [C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>9</sub> ClNOPPd]	46,0 (44,6)	5,0 (4,8)	2,2 (2,4)	-
<b>Pd-20</b> [C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>9</sub> ClNPSPd]	42,8 (43,4)	4,5 (4,6)	2,1 (2,3)	4,6 (5,3)
<b>Pt-20</b> [C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>9</sub> ClNPSPt]	37,1 (37,9)	3,8 (4,0)	1,8 (2,0)	4,2 (4,6)
<b>Pd-21</b> [C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>9</sub> ClNPSePd]	39,8 (40,3)	4,5 (4,3)	1,9 (2,1)	-
<b>Pd-23</b> [C <sub>42</sub> H <sub>48</sub> B <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ]	41,8 (42,6)	4,0 (4,1)	2,2 (2,4)	4,5 (5,4)

**Tabla 5.26.** Datos de análisis elemental de los complejos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina.

En los espectros de IR de estos compuestos, las bandas más informativas son la correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ , y la correspondiente a la vibración de tensión de enlace C=N,  $\nu(\text{C=N})$ , cuyos datos se resumen en la tabla 5.27. La posición de las bandas  $\nu(\text{B-H})$ , entre 2555 y 2524  $\text{cm}^{-1}$ , sugiere que el clúster se ha degradado en todos los casos de *closo* a *nido*, ya que estas bandas aparecen desplazadas a menor longitud de onda con respecto a las de las fosfinas de partida (entre 2631 y 2542  $\text{cm}^{-1}$ ). Todos los complejos presentan un grupo (C=N) en su estructura, bien imino (**Pd-18**, **Pd-20**, **Pd-21** y **Pt-20**) o tiazol (**Pd-23**) por lo que hay que destacar, también, la presencia de la banda correspondiente a la vibración de tensión de este enlace,  $\nu(\text{C=N})$ . Para los derivados imina, estas bandas aparecen entre 1606 y 1586  $\text{cm}^{-1}$ , ligeramente desplazadas a menores números de onda (entre 16 y 48  $\text{cm}^{-1}$ ) con respecto a las fosfinas de partida. Como se había comentado en la caracterización del derivado **nido-11** (sección 4.3.3), la degradación de *closo* a *nido* parece no afectar demasiado a la posición de la banda imino en el espectro, por lo que podemos atribuir este desplazamiento a la coordinación del nitrógeno imínico al centro metálico.

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )	B-H	C=N
<b>Pd-18</b>	2555-2524	1606
<b>Pd-20</b>	2546	1591
<b>Pt-20</b>	2544	1590
<b>Pd-21</b>	2544	1586
<b>Pd-23</b>	2544-2526	1474

**Tabla 5.27.** Selección de señales de espectroscopia IR de los complejos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina.

En el caso del complejo **Pd-23**, derivado del ligando benzotiazol-fosfina, la banda  $\nu(\text{C=N})$  aparece a 1474  $\text{cm}^{-1}$ , también desplazada a menores números de onda (23  $\text{cm}^{-1}$ ) con respecto al ligando libre, por efecto de la coordinación del nitrógeno al átomo de paladio.

Los espectros de masas de estos complejos han sido realizados mediante MALDI de baja resolución, excepto para el complejo dímero **Pd-23**, para el que se empleó la técnica ESI de ion positivo de baja resolución. Las señales más destacables de sus espectros se resumen en la tabla 5.28. En el caso de los complejos derivados de ligandos imino-fosfina, se observa el pico correspondiente al ion molecular  $[\text{M}]^+$  ( $m/z=592,2$  **Pd-18**; 608,2 **Pd-20**; 697,1 **Pt-20**), excepto en el caso de **Pd-21** para el que se observa el ion pseudomolecular  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $m/z=656,1$ ).

En el caso del complejo **Pd-23**, la espectrometría de masas no resultó demasiado informativa. Tal como se indicó en la discusión de resultados, basándonos

en el conjunto de datos disponibles, se ha propuesto una estructura dímica para este compuesto,  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{nido-23-}\kappa^2\text{P,N})]_2$ . Sin embargo, a pesar de haber empleado la técnica de ionización más débil no ha sido posible localizar su pico molecular. El pico de mayor masa localizado corresponde al fragmento que contiene un paladio y un ligando *nido-23*,  $[\text{M}_{1/2}\text{-Cl}]^+$ , ( $m/z=556,1$ ).

masas	$[\text{M}]^+$	otros
<b>Pd-18</b>	592,2 (40 %)	477,9 (100 %) $[\text{M-HCl-Ph}]^+$
<b>Pd-20</b>	608,2 (100 %)	-
<b>Pt-20</b>	697,1 (100 %)	-
<b>Pd-21</b>	-	656,1 (100 %) $[\text{M+H}]^+$
<b>Pd-23</b>	-	556,1 (40 %) $[\text{M}_{1/2}\text{-Cl}]^+$
		479,1 (100 %) $[\text{M}_{1/2}\text{-Cl-Ph}]^+$

**Tabla 5.28.** Selección de datos de espectrometría de masas de los complejos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina.

Estos compuestos también fueron caracterizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{11}\text{B}$ .

Las señales más importantes de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de estos compuestos se resumen en la tabla 5.29. En el caso de los derivados imino-fosfina, destaca la señal debida al protón del grupo imino, que es la señal que aparece a campo más bajo en todos los espectros, entre 8,29 y 7,99 ppm. Estos protones aparecen como singletes anchos, por efecto de la coordinación del grupo imino al metal. Sólo en el caso de **Pd-20** se observa como un doblete por acoplamiento con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  ( $^4J_{\text{P-H}}=2$  Hz). La coordinación al átomo metálico también provoca un ligero desplazamiento de las señales con respecto a las de los ligandos libres. De todas formas, este desplazamiento es irregular, ya que para el compuesto **Pd-18** la señal se desplaza ligeramente a campo alto, mientras que para los otros compuestos, **Pd-20**, **Pt-20** y **Pd-21**, la señal se desplaza a campo bajo.

$^1\text{H}$ RMN	$\text{HC=N}$	aromáticos	$\text{XCH}_3$	BHB
<b>Pd-18</b>	7,99	7,64-7,05	4,12	-2,08
<b>Pd-20</b>	8,05	7,72-7,06	2,85	-1,92
<b>Pt-20</b>	8,29	7,72-7,26	2,98	-1,93
<b>Pd-21</b>	8,14	7,85-7,08	2,70	-1,97
<b>Pd-23</b>	-	8,38-7,31	-	-1,89

**Tabla 5.29.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina. X=O **Pd-18**, S **Pd-20** y **Pt-20**, Se **Pd-21**.

Los derivados imino-fosfina, poseen además un grupo éter -OMe (**Pd-18**), tioéter -SMe (**Pd-20** y **Pt-20**) o selenoéter -SeMe (**Pd-21**) cuyos metilos se localizan a campo alto. Estas señales aparecen también como singletes anchos por efecto de la



coordinación de ese grupo al metal. Sólo en caso de **Pt-20** esta señal aparece como un doblete por acoplamiento con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  en posición *trans* ( $^4J_{\text{P-H}}=3$  Hz). Estas señales aparecen desplazadas a campo bajo (entre 0,3 y 0,5 ppm) con respecto a los ligandos libres debido a la coordinación al átomo metálico por parte de los átomos dadores conectados a estos grupos metilo.

La degradación de los ligandos de *closo* a *nido* se manifiesta en el RMN de  $^1\text{H}$  en la observación del protón que puentea a dos de los átomos de boro de la cara abierta  $\text{C}_2\text{B}_3$ , B-*H*-B. Este protón aparece como un singlete ancho a campo alto, entre -1,89 y -2,08 ppm. Estas señales aparecen en una posición similar a la que presentaba el derivado **nido-11**, cuya señal B-*H*-B aparecía a -2,27 ppm. Mucho menos informativas son las señales correspondientes a los protones aromáticos, que se observan en todos los casos como varios multipletes entre 8,38 y 7,05 ppm.

Los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de los complejos metálicos no han sido registrados con suficiente definición como para discutirlos detalladamente. En estos casos sólo han servido para observar el rango de valores que presentan (tabla 5.30). Estos rangos de valores son indicativos, en todos los casos, de la presencia del clúster carborano en su forma *nido*.

$^{11}\text{B}$ RMN	señales (ppm)
<b>Pd-18</b>	de -4,4 a -31,9
<b>Pd-20</b>	de -3,0 a -30,2
<b>Pt-20</b>	de -3,0 a -30,7
<b>Pd-21</b>	de -0,5 a -29,9
<b>Pd-23</b>	de -0,0 a -26,4

**Tabla 5.30.** Datos de RMN de  $^{11}\text{B}$  de los complejos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de estos compuestos muestran una única señal, debida al grupo fosfina, tal como se recoge en la tabla 5.31. Todas las señales aparecen muy desplazadas con respecto a los ligandos libres, lo que puede atribuirse a la coordinación del grupo difenilfosfina al metal, ya que la degradación de *closo* a *nido* no afecta demasiado al desplazamiento de la señal de RMN de fósforo<sup>181</sup>. El desplazamiento de la señal parece depender tanto del ligando como de la naturaleza del metal. La comparación entre **Pd-20** y **Pt-20** permite apreciar que el desplazamiento en el caso del paladio (56,6 ppm) es mayor que en el caso del platino (33,5 ppm), con respecto al ligando libre **20** (11,2 ppm). Por otra parte, la comparación entre **Pd-18**, **Pd-20** y **Pd-21** nos permite apreciar el efecto del grupo adicional neutro. Se observa que los complejos con grupos tioéter (SMe) y selenoéter (SeMe) dan lugar a un desplazamiento similar, mientras que el complejo con un grupo éter (OMe) se diferencia con claridad, mostrando su señal a campo más bajo. En este punto hay que



recordar que la señal del grupo fosfina presentaba valores muy parecidos en las tres imino-fosfinas libres (11,2 ppm para **18** y **20** y 11,1 ppm para **21**), de forma que estas diferencias son debidas a la formación de los complejos.

El complejo de paladio derivado del ligando tiazol, **Pd-23**, presenta un valor muy parecido al de los complejos de paladio con grupos tioéter o selenoéter. Esta señal también aparece desplazada con respecto al ligando libre **23** (12,7 ppm), por efecto de la coordinación al átomo metálico. Este resultado indica que el ligando benzotiazol tiene un comportamiento en química de coordinación muy similar al del ligando base de Schiff funcionalizado con un grupo tioéter, tal como se observó en otras ocasiones.

<sup>31</sup> P RMN	<b>Pd-18</b>	<b>Pd-20</b>	<b>Pt-20</b>	<b>Pd-21</b>	<b>Pd-23</b>
ppm	64,1	56,6	33,5	56,7	56,7

**Tabla 5.31.** Datos de RMN de <sup>31</sup>P de los complejos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina

### 5.3.2.1 Descripción de las estructuras cristalinas **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20**.

Se han cristalizado los complejos de paladio derivados de las bases de Schiff funcionalizadas con fósforo **18** (OMe) y **20** (SMe), complejos **Pd-18** y **Pd-20**, así como el análogo de platino con el ligando **20**, complejo **Pt-20**. Los complejos **Pd-20** y **Pt-20** son isoestructurales y muy parecidos al complejo **Pd-18**, por lo que las tres estructuras se discutirán de forma conjunta. Los monocristales de los compuestos **Pd-20** y **Pt-20** se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en una mezcla de diclorometano y hexano. En el caso del complejo **Pd-18**, los monocristales se obtuvieron por evaporación de una disolución del compuesto en cloroformo deuterado (el compuesto cristalizó en el tubo de RMN).

Las figuras 5.6a, 5.6b (página 159) y 5.7 (página 162) muestran respectivamente perspectivas de los compuestos **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20** con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos se encuentran recogidos en la tabla 5.32. Una selección de distancias y ángulos de enlace para estos compuestos se encuentra recogida, respectivamente, en las tablas 5.33 y 5.34. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S59-S64, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

La unidad asimétrica del compuesto **Pd-18** presenta dos moléculas de complejo independientes, por lo que los valores de sus parámetros estructurales aparecerán duplicados en la discusión. Los compuestos isoestructurales **Pd-20** y **Pt-20** presentan una molécula de diclorometano por cada molécula de complejo, la cual no será tenida en cuenta en la discusión.

	Pd-18	Pd-20-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pt-20-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Fórmula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>9</sub> ClN <sub>9</sub> OPd	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> B <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>9</sub> SPd	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> B <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>9</sub> SPt
Masa molecular (g/mol)	592,56	693,55	782,24
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P-1c	P2(1)/c	P2(1)/c
a (Å)	11,0088(9)	9,198(3)	9,2182(5)
b (Å)	12,6284(9)	23,676(9)	23,6960(14)
c (Å)	19,7167(17)	13,821(5)	13,7962(8)
α (°)	79,389(5)	90	90
β (°)	81,997(5)	95,10(2)	95,371(4)
γ (°)	89,779(5)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2667,3(4)	2998,0(19)	3000,3(3)
Z	4	4	4
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,874	1,027	5,085
Tamaño del cristal (mm)	0,16x0,09x0,06	0,19x0,07x0,03	0,29x0,17x0,04
Refl. recogidas/únicas	25250/10259 [R(int)=0,0915]	69766/9142 [R(int)=0,0383]	95577/11698 [R(int)=0,0462]
Datos / restr. / parámetros	10259/832/658	9142/0/357	11698/0/357
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,082	1,044	1,016
Índices R finales [ $>2\sigma(I)$ ]	R1=0,0940; wR <sup>2</sup> =0,1792	R1=0,0278; wR <sup>2</sup> =0,0653	R1=0,0233; wR <sup>2</sup> =0,0514
Índices R (todos los datos)	R1=0,1656; wR <sup>2</sup> =0,2059	R1=0,0365; wR <sup>2</sup> =0,0693	R1=0,0307; wR <sup>2</sup> =0,0538

Tabla 5.32. Datos cristalográficos para Pd-18, Pd-20 y Pt-20.

	M-Cl	M-P	M-N	M-X	P-C <sub>caja</sub>	P-C <sub>ph</sub>	X-C <sub>Me</sub>
<b>Pd-18</b>	2,273(4) 2,282(4)	2,192(4) 2,186(4)	2,042(11) 2,042(11)	O: 2,161(9) O: 2,165(9)	1,820(14) 1,820(14)	1,768(13), 1,797(14) 1,786(14), 1,781(15)	O: 1,425(16) O: 1,460(15)
<b>Pd-20</b>	2,2845(8)	2,2388(8)	2,0438(15)	S: 2,3561(8)	1,8088(17)	1,8002(18), 1,8031(18)	S: 1,806(3)
<b>Pt-20</b>	2,2910(5)	2,2391(5)	2,0294(16)	S: 2,3390(5)	1,8102(18)	1,8040(19), 1,8082(19)	S: 1,805(3)
	<b>C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub></b>	<b>Rango C-B</b>	<b>Rango B-B</b>	<b>C<sub>caja</sub>-C<sub>imino</sub></b>	<b>C=N</b>	<b>N-C<sub>ph</sub></b>	<b>C<sub>ph</sub>-X</b>
<b>Pd-18</b>	1,562(18) 1,61(2)	1,64(2)-1,76(2) 1,61(2)-1,77(2)	1,72(2)-1,86(2) 1,70(2)-1,84(2)	1,440(18) 1,47(2)	1,271(17) 1,272(16)	1,460(16) 1,453(17)	O: 1,375(16) O: 1,394(16)
<b>Pd-20</b>	1,568(2)	1,627(2)-1,746(2)	1,750(3)-1,837(3)	1,457(2)	1,293(2)	1,443(2)	S: 1,773(2)
<b>Pt-20</b>	1,572(2)	1,621(3)-1,748(3)	1,747(3)-1,838(3)	1,456(3)	1,292(2)	1,447(2)	S: 1,770(2)

**Tabla 5.33.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20**.

	P-M-N	N-M-X	X-M-Cl	Cl-M-P	P-M-X	N-M-Cl	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub>	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -P	C <sub>caja</sub> -C <sub>imino</sub> -N	C <sub>imino</sub> -N-C <sub>ph</sub>
<b>Pd-18</b>	94,5(3) 94,3(3)	80,0(4) 79,6(4)	94,0(3) 95,6(3)	91,49(14) 90,29(14)	174,5(3) 172,0(3)	173,0(3) 174,8(3)	125,1(12) 124,2(12)	120,6(9) 119,1(10)	129,8(13) 129,9(14)	119,3(12) 119,0(12)
<b>Pd-20</b>	89,70(5)	85,22(5)	90,49(3)	94,68(3)	170,253(17)	175,60(4)	124,63(14)	117,38(11)	129,76(15)	116,68(14)
<b>Pt-20</b>	90,03(5)	84,60(5)	90,08(2)	95,334(18)	172,256(18)	174,63(5)	124,80(15)	116,81(12)	129,75(17)	116,23(16)

**Tabla 5.34.** Selección de ángulos (°) de enlace para **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20**.

Los tres complejos son especies moleculares, monómeras y neutras, con un átomo de paladio (**Pd-18** y **Pd-20**) o platino (**Pt-20**) en estado de oxidación +2, el cual presenta número de coordinación cuatro con una geometría plano cuadrada distorsionada, como era de esperar. El átomo metálico se coordina a un ligando monoaniónico terminal cloro y a las tres posiciones de coordinación (P, N, X), X= O (**Pd-18**), S (**Pd-20**, **Pt-20**) del derivado aniónico *nido* de las bases de Schiff funcionalizadas con fósforo **18** (OMe) y **20** (SMe). De esta forma, los ligandos carborano *nido* se comportan como ligandos aniónicos tridentados quelato. El ligando cloro terminal ocupa la cuarta posición vacante, en posición *trans* al nitrógeno imínico. La coordinación del ligando tridentado al metal genera dos anillos quelato, uno de ellos de seis miembros [coordinación (P, N)] y otro de cinco miembros [coordinación (N, X), X= O, S]. El anillo quelato de cinco miembros, de mayor tensión, es la principal fuente de distorsión con respecto a la geometría regular. De los tres compuestos, el más distorsionado es el derivado **Pd-18**, con coordinación (P, N, O). Así, en este compuesto el ángulo quelato N-Pd-O presenta valores de 80,0(4)° y 79,6(4)°, más distorsionados que los valores del ángulo quelato N-M-S en **Pd-20** y **Pt-20**, 85,22(5)° y 84,60(5)° respectivamente. Esta mayor distorsión es resultado del menor radio covalente del oxígeno (0,66 Å) en comparación con el del azufre (1,04 Å), lo que hace que la distancia de enlace entre el anillo fenilo y el átomo de azufre [1,773(2) Å para **Pd-20** y 1,770(2) Å para **Pt-20**] sea más larga que con el átomo de oxígeno [1,375(16) y 1,394(16) Å para **Pd-18**], lo que acerca el azufre al átomo metálico y permite acomodar un ángulo quelato más abierto, con menos tensión. Además, las distancias Pd-O [2,161(9) y 2,165(9) Å **Pd-18**] son menores que las distancias M-S, M= Pd, Pt, [2,3561(8) Å para **Pd-20** y 2,3390(5) Å para **Pt-20**] lo que contribuye al mismo efecto.

El anillo quelato de seis miembros que se forma por la coordinación (P, N) del ligando carborano no contribuye a la distorsión del poliedro de coordinación. Esto se aprecia en las estructuras de los compuestos isoestructurales **Pd-20** y **Pt-20**, con ángulos quelato P-M-N de 89,70(5)° y 90,03(5)° respectivamente. El compuesto **Pd-18** presenta valores más distorsionados [94,5(3)° y 94,3(3)°] lo que es una consecuencia de la mayor distorsión del anillo quelato de cinco miembros comentada anteriormente. Estos anillos quelato de seis miembros presentan una conformación de sobre, debido a la rigidez del grupo imino-carborano. Así, los cinco átomos P1-C2-C1-C3-N1 se mantienen prácticamente planos en las tres estructuras [rms: 0,0351 y 0,0242 Å para **Pd-18**, rms: 0,0545 Å para **Pd-20** y rms: 0,0634 Å para **Pt-20**] formando un ángulo con el plano de enlace P1-M-N1 [25,9(3)° y 25,9(2)° para **Pd-18**, 38,84(5)° para **Pd-20** y 38,65(5)° para **Pt-20**].

En los tres casos los cuatro átomos dadores y el átomo metálico son esencialmente coplanares [rms: 0,0325 y 0,0395 Å para **Pd-18**, rms: 0,0850 Å para **Pd-20** y rms: 0,0576 Å para **Pt-20**]. Como puede observarse, el compuesto de paladio **Pd-20** es el que más se desvía de la planaridad. De hecho, esta es la única pequeña diferencia con el compuesto isoestructural de platino **Pt-20**, ligeramente más plano. Esto se refleja en el ángulo *trans* P-M-S, que está ligeramente más distorsionado en **Pd-20**, 170,253(17)°, que en **Pt-20**, 172,256(18)°.

Con respecto a la disposición relativa de los átomos dadores [Cl, P, N, O/S] alrededor del átomo metálico (Pd o Pt), ya se ha comentado que el átomo de cloro se dispone en *trans* al nitrógeno, ya que es la única posición vacante. La base de datos CSD recoge 131 estructuras de complejos de paladio o platino con esa combinación de átomos dadores. El análisis de estas estructuras revela que la disposición más habitual es con el azufre en *trans* al cloro, mientras que las otras disposiciones deben ser forzadas. De hecho, las únicas estructuras encontradas con enlaces *trans* N-M-Cl (M= Pd, Pt) son aquellas en las que los tres átomos dadores distintos de cloro forman parte de un ligando tridentado quelato, como en nuestros casos.

Las distancias de enlace que implican a los átomos metálicos son parecidas a las encontradas en complejos similares. Es importante recordar que para comparar las distancias de enlace hay que tener en cuenta no solo a los átomos dadores implicados sino también su disposición relativa en la esfera de coordinación del metal, ya que las distancias de enlace se ven modificadas por influencia *trans*. Así, las distancias M-P [rango 2,186(4)-2,2391(5) Å] son ligeramente cortas comparadas con el valor medio de 2,289 Å encontrado para compuestos con enlace M-fosfina (M= Pd, Pt), pero similares a las encontradas en compuestos en los que la fosfina se dispone en *trans* a un grupo éter o tioéter. Lo mismo ocurre con las distancias M-Cl terminales [rango 2,273(4)-2,2910(5) Å], que son ligeramente más cortas que el valor medio de 2,313 Å encontrado en la base de datos CSD, si bien son similares a los valores encontrados en complejos en los que el cloro está en *trans* a un átomo dador de nitrógeno. Las distancias M-N [rango 2,0294(16)-2,0438(15) Å] son muy parecidas al valor medio de 2,040 Å encontrados para paladio y platino con grupos imino. Las distancias Pd-O en **Pd-18**, 2,161(9) y 2,165(9) Å, similares al valor medio de 2,209 Å encontrado para enlaces entre paladio o platino y grupos fenil-éter, mientras que las distancias M-S, 2,3561(8) Å para **Pd-20** y 2,3390(5) Å para **Pt-20**, son algo largas comparadas con el valor medio de 2,288 Å encontrado para grupos fenil-tioéter, pero en el rango habitual encontrado en los casos en los que este grupo se dispone en *trans* a un átomo dador de fósforo (2,33-2,38 Å). En conjunto, puede observarse que la presencia del grupo

*nido*-carborano en el esqueleto del ligando base de Schiff no modifica las distancias de enlace entre los átomos dadores y los átomos metálicos (Pd o Pt), en comparación con ligandos orgánicos convencionales.

La coordinación del nitrógeno imínico al átomo metálico hace que las distancias C=N se vean incrementadas, tal como se vio en otras ocasiones. Así, estas distancias presentan valores de 1,271(17) y 1,272(16) Å en **Pd-18**, de 1,293(2) Å para **Pd-20** y de 1,292(2) Å para **Pt-20**, todas ellas mayores que los valores de 1,257(2) y 1,264(2) Å encontradas respectivamente para los ligandos *closo* de partida **18** y **20**.

Las distancias de enlace P-C se ven muy influenciadas por el cambio de *closo* a *nido*. Las distancias P-C(fenilo) son ligeramente menores que en los ligandos *closo* de partida, aunque las variaciones más significativas se dan en las distancias P-C(caja), que experimentan una gran reducción. Así, las distancias P-C(caja) en nuestros tres complejos caen en el rango 1,8088(17)-1,820(14) Å, valores menores que los encontrados en los ligandos *closo* de partida **18** y **20**, 1,8882(15)-1,8902(16) Å. Esta reducción en la distancia de enlace implica que el enlace P-C(caja) se ha reforzado, lo cual debe atribuirse al paso de *closo* a *nido*, ya que la coordinación del fósforo del derivado *closo* produciría un ligero alargamiento de esa distancia P-C(caja), por reducción del enlace  $\pi$  con el carbono de la caja. De hecho, en los ejemplos que recoge la base CSD en los que un ligando *closo* funcionalizado con difenilfosfina se coordina a un átomo de paladio o platino (14 ejemplos) la distancia P-C(caja) es similar al de los ligandos *closo* de partida (valor medio 1,882 Å). Sin embargo, en los ejemplos de complejos de paladio o platino con *nido*-carborano funcionalizado con difenilfosfina (13 ejemplos) las distancias P-C(caja) son parecidas a las encontradas en nuestros compuestos (media 1,821 Å).

Los parámetros estructurales de la caja del carborano son los propios de los grupos *nido*-carborano. Cuando se describió la estructura del compuesto **nido-11**, se explicó que el paso de la forma *closo* a la *nido* provoca una serie de pequeños cambios estructurales, como el ligero acortamiento de la distancia  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ , el acortamiento de las distancias C-B que implican a los boros de la cara abierta  $C_2B_3$  y el alargamiento de las distancias B-B que implican a los boros de la cara abierta. Las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  aparecen en estos compuestos en el rango 1,562(18)-1,61(2) Å, y son considerablemente más cortas que en los ligandos libres *closo*, 1,701(2) Å (**18**) y 1,706(2) Å (**20**). De todas formas, en este caso la reducción no se debe sólo al paso de *closo* a *nido*, sino que en su mayor parte se debe a la implicación del átomo de fósforo conectado a un carbono de la caja en la coordinación al átomo metálico. Esta coordinación reduce el grado de enlace  $\pi$  que establece el átomo dador con el orbital

antienlazante C-C, lo que refuerza este enlace, como se comentó en otras ocasiones. El efecto del paso de *closo* a *nido* se aprecia mejor en las distancias que implican a los boros de la cara abierta C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>. Así, las distancias C-B que implican a los boros de esta cara (distancias C1-B5 y C2-B3) caen en estos compuestos en el rango 1,61(2)-1,660(3) Å y son todas ellas más cortas que cualquier distancia C-B en los ligandos *closo* de partida **18** y **20** [valor más bajo: 1,698(2)]. Las distancias B-B que implican a los boros de la cara abierta (distancias B3-B4 y B4-B5) caen en los complejos en el rango 1,826(3)-1,86(2) Å y son más largas que cualquier distancia B-B en los compuestos *closo* **18** y **20** [valor más alto: 1,799(3) Å].

Los demás parámetros estructurales de los ligandos (anillos fenilo, etc.) son los habituales para estos grupos y similares a los de los ligandos libres *closo* de partida.

Al igual que ocurría en los ligandos de partida, el anillo fenilo y los dos átomos dadores conectados N y X, X= O (**Pd-18**) y S (**Pd-20**, **Pt-20**) se mantienen en el mismo plano [rms: 0,0382 y 0,0109 Å para **Pd-18**, rms: 0,0445 Å para **Pd-20** y rms: 0,0411 Å para **Pt-20**]. En el caso del derivado OMe (**Pd-18**) el carbono del grupo metilo se mantiene prácticamente coplanar, a sólo 0,03(2) y 0,02(2) Å del plano, al igual que ocurría en el ligando *closo* de partida **18**, 0,045(1) Å. Sin embargo, en el caso de los derivados SMe, el carbono aparece muy desplazado fuera del plano, a 1,674(4) Å en **Pd-20** y 1,588(4) Å en **Pt-20**, mientras que en el ligando *closo* de partida **20** se mantenía también coplanar con el resto, a 0,022(2) Å del plano.



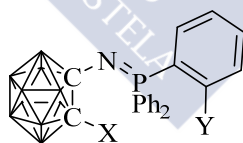


## 6 Iminofosforanos derivados de *o*-carborano

### 6.1 Discusión de resultados.

Los estudios sobre la capacidad coordinante de ligandos *orto*-carborano funcionalizados con grupos imino (C=N) sobre uno de los carbonos de la caja, revelaron una menor tendencia a la coordinación de metales blandos como paladio y platino, en comparación con sus análogos orgánicos. Esta reducción en la capacidad coordinante del átomo dador de nitrógeno es resultado del carácter electrón-atrayente de la unidad *orto*-carborano, conectada al carbono del grupo imino. En cualquier caso, se ha demostrado que es posible diseñar ligandos con grupos dadores adicionales fuertes (fosfina, tiolato), que fuercen la coordinación del nitrógeno imínico por efecto quelato.

Para profundizar en el efecto que produce el grupo C-carboranilo sobre átomos dadores vecinos y establecer una comparación con los resultados obtenidos hasta ahora, se pensó en acercar aún más a la caja el átomo dador de nitrógeno. Así, se diseñaron ligandos iminofosforano (P=N) de forma que el átomo dador de nitrógeno  $sp^2$  esté conectado directamente al carbono de la caja del carborano. Teniendo en cuenta que la conexión directa del nitrógeno dador al átomo de carbono de la caja probablemente reduzca su capacidad coordinante, se han diseñado ligandos iminofosforano-carborano con átomos dadores adicionales que favorezcan la coordinación del nitrógeno por efecto quelato. Por comparación con el trabajo realizado con los ligandos base de Schiff, se proyectaron ligandos derivados de la estructura general mostrada en la figura 6.1.



X= S, PPh<sub>2</sub>; Y= H, SMe

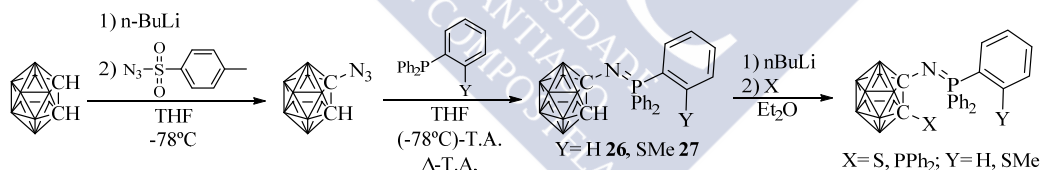
**Figura 6.1.** Estructura general de los carboranil-iminofosforanos proyectados. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

La experiencia acumulada de los estudios realizados con ligandos imino-carborano indica que los grupos dadores tiolato ( $S^-$ ) y difenilfosfina (PPh<sub>2</sub>) son grupos dadores fuertes y con gran tendencia a la coordinación de átomos metálicos blandos como paladio y platino, de forma que ofrecen un primer lugar de coordinación estable con el metal, lo que favorece la posterior coordinación del átomo de nitrógeno. Por esta razón, los ligandos iminofosforano proyectados contienen todos ellos grupos

dadores tiolato o fosfina sobre el otro carbono de la caja (grupo X, figura 6.1). Por otra parte, los estudios con bases de Schiff derivadas de carborano indican que los grupos éter (OMe), tioéter (SMe) o selenoéter (SeMe) no son suficientemente dadores por sí solos para estabilizar quelatos que impliquen al átomo de nitrógeno, aunque pueden implicarse en la coordinación al átomo metálico, contribuyendo a la estabilidad del complejo, si el nitrógeno se coordina en primer lugar. Por esta razón, y para establecer comparaciones, se han proyectado además los derivados tridentados que contienen como segundo grupo dador adicional un grupo neutro tioéter, SMe (grupo Y, figura 6.1).

### 6.1.1 Síntesis de los iminofosforanos 26 y 27.

Tal como se indicó en la introducción, la bibliografía recoge la síntesis de los derivados trifeniliminofosforano de 1-metil-carborano y de 1-fenil-carborano<sup>129</sup>. En esos casos, la síntesis del iminofosforano deseado se realiza por medio de la reacción de Staudinger, es decir, por reacción entre la azida derivada del correspondiente *orto*-carborano y trifenilfosfina. En nuestros casos, se puede usar esta reacción para obtener los iminofosforanos precursores sin sustitución en la caja [26 (X=H, Y=H) y 27 (X=H, Y=SMe)] para después funcionalizarlos con grupos X (S, PPh<sub>2</sub>) sobre el otro carbono de la caja (ver esquema 6.1). Esta funcionalización se puede realizar usando el método habitual de desprotonar el grupo C<sub>caja</sub>-H con una base fuerte (n-BuLi) y tratar el derivado litiado generado *in situ* con el electrófilo adecuado.



**Esquema 6.1.** Esquema general de síntesis de los carboranil-iminofosforanos proyectados. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

De esta forma, la síntesis de todos los ligandos proyectados implica obtener en una primera etapa al derivado no comercial 1-azido-*o*-carborano. El estudio de la estabilidad de las azidas derivadas de carborano indica que si bien algunas azidas sustituidas son estables indefinidamente una vez aisladas, el compuesto sin sustituir 1-azido-*o*-carborano, se descompone con el tiempo<sup>130</sup>. Por esta razón, si bien el compuesto se obtiene con facilidad por reacción entre carboranil-litio y tosilazida (esquema 6.1), debe ser usado en el mismo medio de reacción una vez obtenido ("*one pot synthesis*"). El precursor tosilazida<sup>182</sup> es un producto no comercial que fue

obtenido por reacción de cloruro de tosilo con azida sódica, tal como se recoge en la sección de síntesis 6.2.1.

Una vez obtenido el precursor 1-azido-*o*-carborano, los productos sin funcionalizar sobre la caja, **26** y **27**, se obtienen por simple adición, en el mismo medio de reacción, de la fosfina necesaria, trifenilfosfina u *o*-(metiltiofenil)difenilfosfina, respectivamente. Esta última fosfina es un producto no comercial que debe ser obtenido previamente mediante el método descrito en la bibliografía<sup>183</sup>, tal como se recoge en la sección de síntesis 6.2.1. Siguiendo este método, se obtuvieron los iminofosforanos sin sustituir sobre la caja, **26** y **27**, con rendimientos del 50 y el 43 %, respectivamente (ver detalles en la sección de síntesis 6.2.1).

Los productos sin sustituir **26** y **27** fueron caracterizados mediante las técnicas habituales y mediante difracción de rayos X de monocristal. Una vista de las estructuras puede encontrarse en la figura 6.2. Tanto la estructura cristalina como las técnicas espectroscópicas utilizadas confirman la estructura esperada para los productos. En particular, la presencia del grupo iminofosforano se pone de manifiesto por la presencia de una banda muy intensa en su espectro IR, asignable a la tensión del enlace  $\nu(\text{P}=\text{N})$  ( $1393\text{ cm}^{-1}$  para **26** y  $1384\text{ cm}^{-1}$  para **27**), y por la aparición de una única señal en su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (3,1 ppm para **26** y 0,6 ppm para **27**).

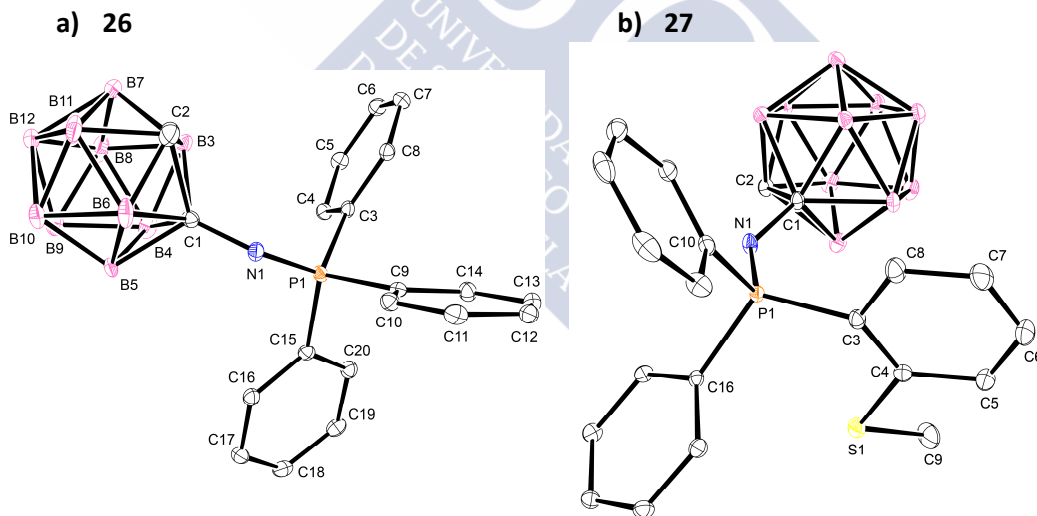


Figura 6.2. Estructuras cristalinas de **26** y **27**.

#### 6.1.1.1 Estabilidad.

Por comparación con las bases de Schiff, se estudió la tendencia de estos derivados iminofosforano a sufrir degradación de *closo* a *nido*.

Hay que recordar, que tanto las bases de Schiff **9-15** (sección 4.1.2.1.1) como el benzotiazol **16** (sección 4.1.2.1.2.2.1), se degradaban a *nido* simplemente por tratamiento a reflujo en metanol, o bien en disolución al aire en disolventes miscibles con el agua. Sin embargo, no todos los grupos promueven esta degradación, como se observó en el caso de la amina **11A**, obtenida por reducción de la base de Schiff **11** (sección 4.1.2.1.2.1.1). De la misma forma, se sometió al iminofosforano **26** a reflujo en metanol, observándose que no sufría cambio alguno tras 6 horas.

Para completar los estudios de estabilidad del grupo iminofosforano conectado a una unidad *orto*-carborano, se estudió la posibilidad de obtener 1-amino-carborano por hidrólisis del grupo iminofosforano. Así, se sometió al compuesto **26** a condiciones de hidrólisis ácida, en una mezcla (1:1) de THF y HCl (1M). A pesar de que esta transformación es muy habitual para iminofosforanos conectados a grupos orgánicos, el compuesto **26** se mantuvo inalterado tras 12 h de reflujo en esas condiciones. Este resultado coincide con lo observado por Kennedy y colaboradores para los derivados trifeniliminofosforano de 1-metil-carborano y de 1-fenil-carborano, los cuales también son resistentes a la hidrólisis en medio ácido<sup>129</sup>. Parece que el grupo carborano le confiere una gran resistencia al grupo iminofosforano, lo que puede ser debido a que el carácter electrón-atrayente del grupo C-carboranilo reduce la basicidad del nitrógeno evitando que se produzca el primer paso de la hidrólisis, que es la protonación del átomo de nitrógeno<sup>184</sup>.

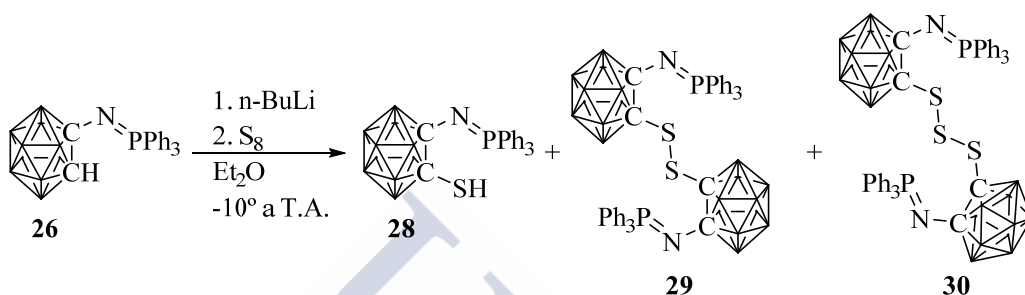
Además de esa inercia frente a la hidrólisis en medio ácido, Kennedy y colaboradores habían observado que sus iminofosforanos se mostraban inertes frente a la reacción de aza-Wittig. Esto mismo fue observado en nuestro laboratorio, sometiendo al iminofosforano **26** a reacciones con salicilaldehído y C-formil-*o*-carborano. En ambos casos se recuperaron los reactivos de partida sin reaccionar.

Una vez estudiadas tanto la estabilidad de la caja de carborano como la del propio grupo iminofosforano, y comprobada su baja reactividad, se procedió a la funcionalización del otro carbono de la caja con otros grupos dadores, con el fin de obtener ligandos potenciales para la síntesis de complejos metálicos.

### **6.1.2 Funcionalización con azufre: obtención de los derivados 28-31.**

Se proyectó la funcionalización del otro carbono de la caja de los iminofosforanos **26** y **27** con un grupo disulfuro, ya que estos grupos pueden ser usados más adelante como precursores de los correspondientes tiolatos.

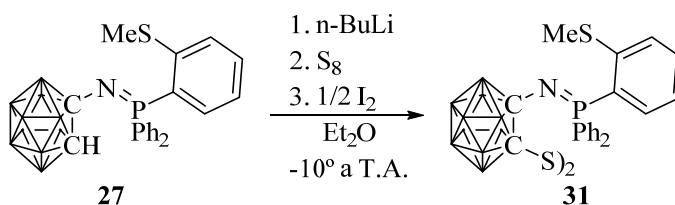
Tal como se indicó anteriormente, la funcionalización del otro carbono de la caja implica desprotonar primero el grupo C-H con n-ButilLitio y después hacer reaccionar el producto litiado con el electrófilo adecuado; azufre elemental en este caso. El problema de esta síntesis es que los productos finales dependen de la cantidad de azufre utilizada. Este método de síntesis fue utilizado en la funcionalización del compuesto **26**, tal como se muestra en el esquema 6.2, en el que se indican los productos posibles de la reacción.



**Esquema 6.2.** Síntesis de los derivados de azufre **28**, **29** y **30**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Cuando se utilizan dos equivalentes de azufre, se obtiene mayoritariamente el derivado disulfuro (**29**), mientras que cuando se utilizan tres equivalentes, el producto final mayoritario es el derivado trisulfuro (**30**). En cualquiera de las dos condiciones, la cantidad obtenida de derivado tiol (**28**) es muy baja. Las condiciones experimentales se encuentran recogidas en la sección 6.2.2.

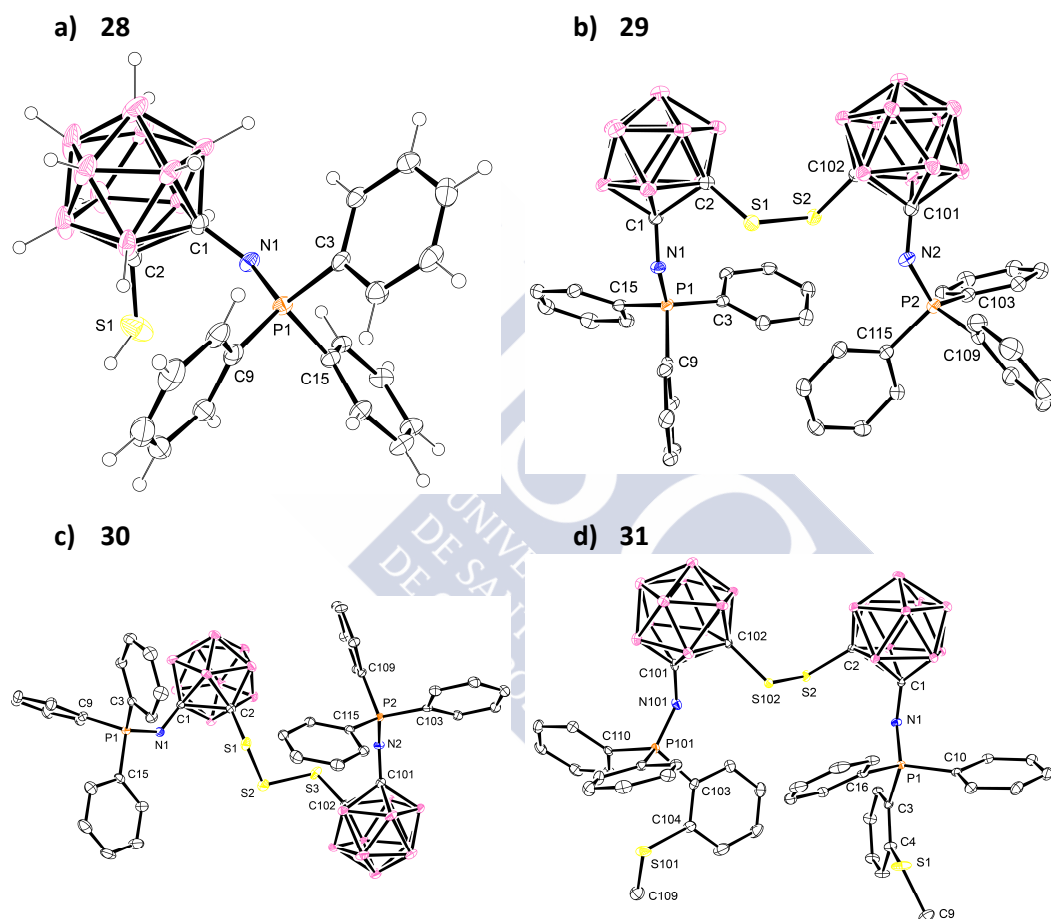
La funcionalización del compuesto **27** se realizó mediante una variante del método descrito para **26**, para tratar de aumentar el rendimiento del derivado disulfuro (esquema 6.3). En este caso, se hizo reaccionar el derivado litiado de **27** (obtenido por reacción con n-BuLi) con un sólo equivalente de azufre, para favorecer la obtención del derivado tiolato. El derivado tiolato obtenido se oxidó *in situ* a disulfuro mediante la adición de medio equivalente de yodo.



**Esquema 6.3.** Síntesis del derivado de azufre **31**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Tras la purificación por cromatografía, se obtuvo el derivado disulfuro **31** con un rendimiento del 63 %.

Todos los derivados de azufre (**28-31**) fueron caracterizados mediante las técnicas habituales (ver sección 6.3) y todas sus estructuras fueron estudiadas por difracción de rayos X (ver descripción de las estructuras en sección 6.3.1 y vistas de sus estructuras en la figura 6.3). El análisis de los resultados reveló que los compuestos presentaban las estructuras esperadas.



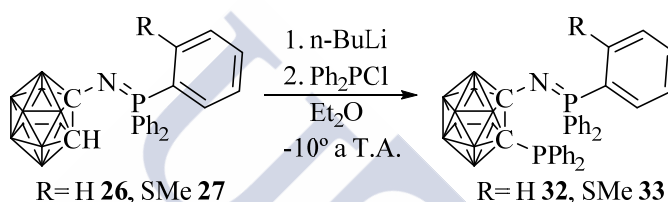
**Figura 6.3.** Estructuras cristalinas de **28**, **29**, **30** y **31**.

En el caso del derivado tiol **28**, todos los análisis, incluida su estructura cristalina, indican que el compuesto está realmente bajo su forma tiol, tal como se muestra en el esquema 6.2 anterior. Este resultado es inesperado, ya que como se indica en la introducción del proyecto, los iminofosforanos son compuestos básicos que tienen como lugar de ataque protónico el átomo de nitrógeno. La presencia de grupos ácidos como el grupo tiol, da lugar normalmente a la estructura de cargas

separadas (estructura *zwitteriónica*) en la que está presente un grupo tiolato y el grupo iminofosforano protonado. La existencia del compuesto **28** bajo su forma tiol indica que el carborano reduce la basicidad del átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano.

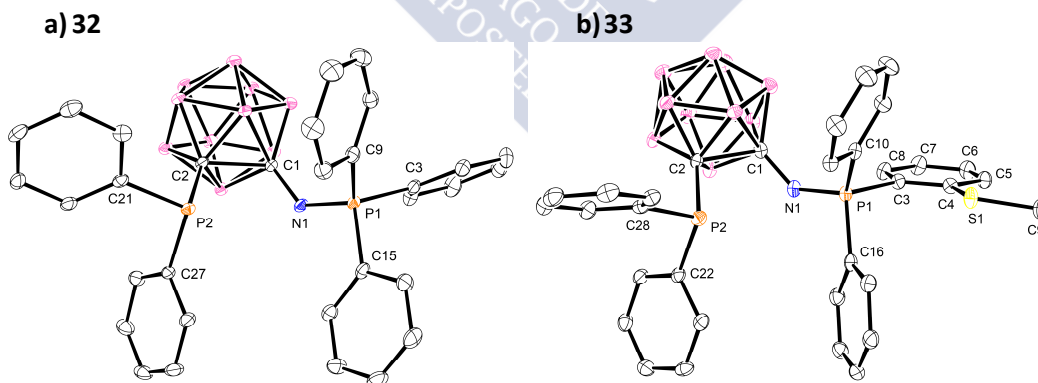
### 6.1.3 Funcionalización con fósforo: obtención de los derivados **32** y **33**.

Además de los derivados de azufre, también se obtuvieron derivados funcionalizados con grupos dadores de fósforo (difenilfosfina) sobre el otro carbono de la caja. Para ello se siguió el método habitual de hacer reaccionar los derivados litiados de **26** y **27** con clorodifenilfosfina, tal como se indica en el esquema 6.4.



**Esquema 6.4.** Síntesis de los derivados de fósforo **32** y **33**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Los fosfino-iminofosforanos **32** y **33** se obtuvieron con rendimientos bastante buenos, del 77 y 84 % respectivamente, y fueron caracterizados mediante las técnicas habituales, incluyendo difracción de rayos X (ver sección 6.3.1). En la figura 6.4 se muestran vistas de sus estructuras cristalinas.



mayoritariamente las señales correspondientes a **33**, a 3,5 ppm (iminofosforano) y -0,5 ppm (fosfina), pero también se observan las señales debidas al compuesto **33** oxidado, aunque de menor intensidad, a 18,7 ppm (óxido de fosfina) y 7,6 ppm (iminofosforano). Además, la oxidación continuó durante la cristalización, pues su análisis por difracción de rayos X revela la presencia en la red cristalina de una fracción oxidada mayor. Esto nos indica que este compuesto no debe mantenerse en disolución al aire durante mucho tiempo. Sin embargo, en el caso del compuesto **32** fue posible su aislamiento sin que se produjera la oxidación, a pesar de haber realizado la purificación por cromatografía en condiciones similares a las empleadas para la purificación del compuesto **33**. Así, en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de **32** sólo se observan dos señales a 5,6 ppm (iminofosforano) y -0,7 ppm (fosfina).





## 6.2 Síntesis.

### 6.2.1 Síntesis de los iminofosforanos 26 y 27.

Antes de realizar la síntesis de los iminofosforanos **26** y **27**, fue necesaria la síntesis de los precursores, tosil azida y *o*-(metiltiofenil)-difenilfosfina.

#### Tosil azida:

La síntesis de tosil azida se llevó a cabo siguiendo el proceso descrito en la bibliografía<sup>182</sup>.

En un matraz de fondo redondo de 500 mL se disuelve cloruro de tosilo (10,00 g; 52,45 mmol; 1,0 eq.) en acetona (100 mL) y se enfría externamente con un baño de hielo/agua. A esta disolución fría se le añade, desde un embudo de presión compensada, una disolución de azida sódica (5,15 g; 79,22 mmol; 1,5 eq.) en agua (40 mL). La adición se realiza gota a gota, durante 1 hora y con agitación continua. Se retira el baño refrigerante y se deja agitando durante toda la noche a temperatura ambiente (16 h). Una vez concluida la reacción se concentra en un rotavapor, eliminando la acetona del medio. La suspensión acuosa resultante se extrae con éter etílico (2x50 mL). La fase orgánica se lava con carbonato sódico 5 % (2x50 mL) y agua (2x50 mL), y posteriormente se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se concentra a sequedad. **Rendimiento:** cuantitativo (8,5mL; 10,3 g;  $\rho$ =1,21 g/mL a 25 °C), líquido incoloro que solidifica en la nevera (5 °C).

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  en ppm): 7,82 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8 Hz); 7,40 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8 Hz); 2,47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **IR** (KBr,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 3274d, 3066d, 2978d, 2926d, 2871d, 2592d, 2352d, 2121f  $\nu$ (N<sub>3</sub>), 1594m, 1494d, 1450d, 1366m  $\nu$ (SO<sub>2</sub>)<sub>a</sub>, 1161f  $\nu$ (SO<sub>2</sub>)<sub>s</sub>, 1084f, 1040m, 1018m, 812m, 742f, 656f, 586f, 535f, 500m.

#### *o*-(Metiltiofenil)-difenilfosfina:

La síntesis de este precursor se realizó siguiendo el proceso descrito en la bibliografía<sup>183</sup>.

Se carga 2-bromo-tioanisol (3,20 mL; 4,87 g; 23,98 mmol) en un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera inerte de argón y se disuelve en Et<sub>2</sub>O (40 mL). Se enfría externamente con un baño de hielo/acetona (-10 °C) y se añade, gota a gota, *n*-BuLi (1,6 M en hexano) (16,20 mL; 25,92 mmol; 8 % de exceso). La mezcla de reacción se agita durante una hora a la misma temperatura. Transcurrido ese tiempo, se añade clorodifenilfosfina (Ph<sub>2</sub>PCl) (4,60 mL; 5,49 g; 24,89 mmol) y se retira el baño refrigerante. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 20 horas a

temperatura ambiente. Se finaliza la reacción con la adición de una disolución 0,2 M de HCl (40 mL) y la mezcla se agita durante 30 minutos. Precipita un sólido blanco que se filtra al aire, se lava con agua y se seca a vacío. **Rendimiento:** 68 % (5,06 g), sólido blanco.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  en ppm): 7,38 (m, 8H: 6H *o,p*- $\text{PPh}_2$  + 2H); 7,17 (m, 4H, *m*- $\text{PPh}_2$ ); 7,10 (m, 1H); 6,65 (m, 1H); 2,39 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -13,4. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3059m, 2916d, 1583d, 1572d, 1558d, 1476m, 1429f, 1312d, 1265d, 1097m, 1035m, 747f, 696f, 505m, 458d. **MS** (EI,  $m/z$ ): 308,1 (22 %)  $[\text{M}]^+$ ; 293,1 (100 %)  $[\text{M}-\text{Me}]^+$ ; 215,0 (29 %)  $[\text{M}-\text{Me}-\text{Ph}]^+$ ; 183,0 (37 %)  $[\text{PPh}_2-\text{H}]^+$ . **AE** (%): C 73,5; H 5,8; S 9,6. Calculado para  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{PS}$ : C 74,0; H 5,6; S 10,4.

A continuación se detallará la síntesis del iminofosforano **26**. La síntesis del iminofosforano **27** se realizó siguiendo el mismo procedimiento experimental.

#### **26:**

Se carga un matraz Schlenk de 100 mL con *orto*-carborano (1,00 g; 6,93 mmol) y se pone bajo atmósfera inerte de argón. Se disuelve el contenido del Schlenk en THF seco (35 mL), obteniéndose una disolución incolora. Se enfría la disolución con un baño de hielo seco/acetona ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) y se añade, gota a gota, *n*-BuLi (1,6 M en hexano) (4,30 mL; 6,88 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos dando lugar a una suspensión blancuzca. Se añade, entonces, tosil azida (1,20 mL; 1,45 g; 7,36 mmol; 5 % exceso) y la suspensión adquiere una tonalidad amarilla. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Se le retira el baño exterior y se deja que alcance la temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente se agita otros 30 minutos. A continuación, se le añade, gota a gota, una disolución de  $\text{PPh}_3$  (1,94 g; 7,38 mmol; ligero exceso con respecto a la tosil azida) en THF seco (5 mL) y se calienta a reflujo durante 2 horas, apreciándose el desprendimiento de gas ( $\text{N}_2$ ). Tras 2 horas a reflujo, se deja enfriar y se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. Una vez concluida la reacción, se separa el sólido formado por filtración y se concentra el filtrado a sequedad obteniéndose un producto aceitoso. El crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna usando como fase móvil una mezcla de  $\text{AcOEt}$ /hexano (se emplea un gradiente de polaridad empezando al 10 % de  $\text{AcOEt}$  para acabar al 40 %, aumentando el porcentaje de 10 en 10 por cada 200 mL de eluyente). **Rendimiento:** 50 % (1,46 g).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,70 (m, 6H, *o*- $\text{PPh}_3$ ); 7,58 (m, 3H, *p*- $\text{PPh}_3$ ); 7,48 (m, 6H, *m*- $\text{PPh}_3$ ); 3,82 (sa, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 2,80-1,30 (ma, 10H, *BH*). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -4,7; -10,1; -11,1; -12,3; -13,8; -14,7. **RMN de**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 3,1. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3061d  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}-\text{H})$ , 2592f  $\text{v}(\text{B}-\text{H})$ , 1434m, 1393mf  $\text{v}(\text{P}=\text{N})$ , 1111m, 721m, 827d, 694m, 525m. **MS** (EI,  $m/z$ ): 418,8 (100 %)  $[\text{M}]^+$ ; 262,1 (53 %)  $[\text{PPh}_3]^+$ ; 183,0 (72 %)  $[\text{PPh}_2-\text{H}]^+$ . **AE** (%): C 57,1; H 6,4; N 3,5. Calculado para  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{B}_{10}\text{NP}$ : C 57,3; H 6,2; N 3,3.

## 27:

El iminofosforano **27** se obtuvo a partir de *o*-carborano (0,58 g; 4,02 mmol), *n*-BuLi (2,50 mL; 4,00 mmol), tosilazida (0,70 mL; 0,85 g; 4,29 mmol; 5 % exceso) y *o*-(metiltiofenil)-difenilfosfina (1,30 g; 4,22 mmol), siguiendo el mismo procedimiento ya descrito para la síntesis del iminofosforano **26**.

**Purificación:** Cromatografía en columna usando como fase móvil una mezcla de AcOEt/hexano (2:8). **Rendimiento:** 43 % (0,80 g), sólido blanco.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,76 (m, 4H, *o*- $\text{PPh}_2$ ); 7,66 (m, 1H); 7,54 (m, 3H: 2H *p*- $\text{PPh}_2$  + 1H); 7,47 (m, 4H, *m*- $\text{PPh}_2$ ); 7,39 (m, 1H, H); 7,26 (m, 1H); 3,96 (sa, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{H}$ ); 2,25 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ); 2,80-1,20 (ma, 10H, BH). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -4,9; -10,8; -12,4; -13,8; -14,8. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 0,6. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3074d  $\text{v}(\text{C}_{\text{caja}}-\text{H})$ , 2623m, 2577f, 2531m  $\text{v}(\text{B}-\text{H})$ , 1574d, 1384mf  $\text{v}(\text{N}=\text{P})$ , 1106f, 1072m, 1052m, 1011m, 973d, 744m, 714m, 702m, 694m, 560m, 542m, 527m. **MS** (EI,  $m/z$ ): 465,1 (27 %)  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ; 450,1 (45 %)  $[\text{M}-\text{Me}]^+$ ; 418,1 (17 %)  $[\text{M}-\text{SMe}]^+$ ; 388,1 (35 %)  $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ ; 374,0 (100 %)  $[\text{M}-\text{Ph}-\text{Me}]^+$ ; 292,9 (72 %)  $[\text{Ph}_2\text{PPhS}]^+$ ; 214,9 (63 %)  $[\text{PhPPhS}]^+$ ; 182,9 (53 %)  $[\text{PPh}_2-\text{H}]^+$ . **AE** (%): C 54,4; H 6,0; N 2,8; S 6,3. Calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{NPS}$ : C 54,2; H 6,1; N 3,0; S 6,9.

## 6.2.2 Funcionalización con azufre.

La reacción de funcionalización de **26** con azufre produce una mezcla de tres productos: tiol **28**, disulfuro **29** y trisulfuro **30**.

En un matraz Schlenk de 50 mL se introduce **26** (0,50 g; 1,19 mmol) y se disuelve en éter etílico seco (30 mL) dando lugar a una disolución incolora. Se enfría, exteriormente, con un baño de hielo/acetona ( $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ) y se le añade, gota a gota, *n*-BuLi (1,6 M en hexano) (0,78 mL; 1,25 mmol; 5 % exceso) observándose la aparición de un precipitado blanco (1-Li-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ). Se agita durante 3,5 horas a esa temperatura. Se le añade, entonces, azufre elemental (0,08 g; 2,38 mmol; 2 eq.), produciéndose una suspensión de color amarillo. Se le retira el baño y se agita a temperatura ambiente durante toda la noche (20 horas). Se finaliza la reacción con la adición de HCl 4 % (20 mL). Se pasa la mezcla a un embudo de extracción donde se separan la fase orgánica de la fase acuosa, lavando la fase orgánica con más porciones

frescas de HCl 4 % (2x20 mL). Se lava a continuación la fase acuosa con éter etílico (2x20 mL). Se combinan los extractos orgánicos y se tratan con sulfato de magnesio. Se purifica el crudo obtenido mediante cromatografía en columna (se emplea un gradiente de polaridad empezando al 10 % de AcOEt para acabar al 40 %, aumentando el porcentaje de 10 en 10 por cada 200 mL de mezcla). **Rendimiento: 28**, 2 % (9 mg), sólido cristalino incoloro; **29**, 58 % (310 mg), sólido blanco y **30**, 5 % (26 mg), sólido amarillo pálido. En estas condiciones se obtiene el disulfuro de forma mayoritaria.

Cuando se repite la reacción en las mismas condiciones pero empleando tres equivalentes de azufre elemental (0,11 g; 3,57 mmol; 3 eq.), se obtiene una mezcla de disulfuro y trisulfuro, en la que el trisulfuro es el componente mayoritario. **Rendimiento: 29**, 30 % (0,16 g), sólido blanco y **30**, 43 % (0,24 g), sólido amarillo pálido.

#### 28:

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,85 (m, 6H, *o*-N=PPh<sub>3</sub>); 7,62 (m, 3H, *p*-N=PPh<sub>3</sub>); 7,50 (m, 6H, *m*-N=PPh<sub>3</sub>); 3,00-1,40 (ma, 10H, BH). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): señal ancha de -4 a -14. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 6,5. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3060d, 2582mf v(B-H), 1633m, 1390(mf) v(N=P), 1111f, 693f, 648m, 526m, 503m. **MS** (EI, m/z): 451,1 (84 %) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>; 418,1 (63 %) [ $\text{M-S}$ ]<sup>+</sup>; 374,0 (27 %) [ $\text{M-Ph}$ ]<sup>+</sup>; 261,9 (72 %) [ $\text{PPh}_3$ ]<sup>+</sup>; 182,8 (100 %) [ $\text{PPh}_2\text{-H}$ ]<sup>+</sup>.

#### 29:

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,86 (m, 12H, *o*-N=PPh<sub>3</sub>); 7,62 (m, 6H, *p*-N=PPh<sub>3</sub>); 7,53 (m, 12H, *m*-N=PPh<sub>3</sub>); 3,40-0,60 (ma, 20H, BH). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -6,9; -10,3; -10,8; -12,3; -13,5. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,4. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3059d, 2569mf v(B-H), 1389mf v(N=P), 1113f, 1053d, 1001d, 746m, 719f, 692f, 559m, 536m, 503f. **MS** (EI, m/z): 900,2 (19 %) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>; 638,0 (11 %) [ $\text{M-PPh}_3$ ]<sup>+</sup>; 450,9 (100 %) [ $\text{M}_{1/2}$ ]<sup>+</sup>; 417,9 (62 %) [ $\text{M}_{1/2}\text{-S}$ ]<sup>+</sup>; 373,9 (28 %) [ $\text{M}_{1/2}\text{-Ph}$ ]<sup>+</sup>; 261,8 (90 %) [ $\text{PPh}_3$ ]<sup>+</sup>; 182,8 (99 %) [ $\text{PPh}_2\text{-H}$ ]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 53,7; H 5,7; N 3,0; S 7,0. Calculado para **C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>B<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>**: C 53,3; H 5,6; N 3,1; S 7,1.

#### 30:

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,77 (m, 12H, *o*-N=PPh<sub>3</sub>); 7,59 (m, 6H, *p*-N=PPh<sub>3</sub>); 7,49 (m, 12H, *m*-N=PPh<sub>3</sub>); 2,90-1,50 (ma, 20H, BH). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -5,8; -11,9; -14,0. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 6,9. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3059d, 2583mf v(B-H), 1385mf v(N=P), 1111f, 746m, 719f, 692f,

540m, 524f, 503m. **MS** (EI, m/z): 932,3 (6%) [M]<sup>+</sup>; 899,7 (12 %) [M-S]<sup>+</sup>; 638,2 (6 %) [M-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 482,9 (21 %) [M<sub>1/2</sub>S]<sup>+</sup>; 450,9 (100 %) [M<sub>1/2</sub>]<sup>+</sup>; 418,9 (36 %) [M<sub>1/2</sub>-S]<sup>+</sup>; 373,8 (35 %) [M<sub>1/2</sub>-Ph]<sup>+</sup>; 261,7 (81 %) [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 182,7 (81 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 52,5; H 5,5; N 2,8; S 10,0. Calculado para **C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>B<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**: C 51,5; H 5,4; N 3,0; S 10,3.

### 31:

En un matraz Schlenk de 50 mL se introduce el iminofosforano **27** (0,30 g; 0,65 mmol) y se disuelve en éter etílico seco (30 mL) dando lugar a una disolución incolora. Se enfría externamente con un baño de hielo/acetona a (-10 °C). Se le añade, entonces, n-BuLi (1,6 M en hexano) (0,5 mL; 0,71 mmol; 10% exceso) gota a gota y se agita durante 1 hora. Se forma una suspensión amarilla debido al precipitado de la sal de litio derivada del iminofosforano **27**. Transcurrida esa hora, se le añade azufre elemental (52 mg; 1,56 mmol; exceso) y se agita durante otra hora. A continuación se le añade yodo (80 mg; 0,32 mmol). Se retira el baño de frío y se agita a temperatura ambiente durante toda la noche. Se obtiene, finalmente una suspensión amarilla sobre la que se añade agua, observándose la desaparición de la turbidez y la formación de dos fases. Se introduce la mezcla en un embudo de extracción y se separa la fase orgánica de la fase acuosa. La fase orgánica se trata con sulfato de magnesio anhidro. Se purifica el crudo obtenido mediante cromatografía en columna empleando una mezcla de AcOEt/hexano (1:4) como eluyente. **Rendimiento**: 63 % (0,20 g), sólido blanco.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 8,16 (m, 2H), 7,82 (m, 8H, *o*-N=PPh<sub>2</sub>PhSMe); 7,49 (m, 6H: 4H *p*-N=PPh<sub>2</sub>PhSMe + 2H); 7,39 (m, 10H: 8H *m*-N=PPh<sub>2</sub>PhSMe + 2H); 7,21 (m, 2H); 2,80-1,20 (ma, 20H, BH); 2,14 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -5,5; -10,9; -13,4. **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 4,5. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3057d, 2575f v(B-H), 1420mf v(P=N), 1379f, 1109f, 1076m, 740m, 727d, 690m, 534f, 505m. **MS** (EI, m/z): 497,0 (58 %) [M<sub>1/2</sub>]<sup>+</sup>; 482,0 (48 %) [M<sub>1/2</sub>-Me]<sup>+</sup>; 450,1 (65 %) [M<sub>1/2</sub>-SMe]<sup>+</sup>; 292,9 (100 %) [Ph<sub>2</sub>PPhS]<sup>+</sup>; 214,9 (65 %) [PhPPhS]<sup>+</sup>; 183,0 (77 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 49,7; H 5,3; N 2,5; S 11,7. Calculado para **C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>B<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>**: C 50,8; H 5,5; N 2,8; S 12,9.

## 6.2.3 Funcionalización con fósforo.

### 32:

Se carga un matraz Schlenk de 50 mL con **26** (0,50 g; 1,19 mmol), y se pone bajo atmósfera inerte de argón. Se disuelve **26** en éter etílico seco (30 mL). Se enfría externamente con un baño de hielo/acetona (-10 °C) y se le añade, gota a gota, una

disolución de n-BuLi (1,6 M en hexano) (0,78 mL; 1,25 mmol; 5 % exceso). La mezcla de reacción se agita durante una hora y media a la misma temperatura. Transcurrido ese tiempo, se añade clorodifenilfosfina (0,23 mL; 1,25 mmol; 5 % exceso) y se le retira el baño de frío. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 20 horas a temperatura ambiente. Una vez concluida, se lava la mezcla de la reacción con agua (3x15 mL). La fase acuosa se extrae con éter etílico (3x15 mL). Las fases orgánicas se combinan y se tratan con sulfato de magnesio anhidro. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna empleando una mezcla de AcOEt/hexano (1:4) como eluyente. **Rendimiento:** 77 % (0,56 g), sólido blanco.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,80 (m, 6H, *o*- $\text{PPh}_3$ ); 7,67 (m, 4H, *o*- $\text{PPh}_2$ ); 7,57 (m, 3H, *p*- $\text{PPh}_3$ ); 7,45 (m, 6H, *m*- $\text{PPh}_3$ ); 7,39 (m, 2H, *p*- $\text{PPh}_2$ ); 7,34 (m, 4H, *m*- $\text{PPh}_2$ ); 3,00-1,00 (ma, 10H, BH). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -2,9; -4,8; -8,9; -10,1; -12,2. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 5,6 ( $\text{PPh}_3$ ); -0,7 ( $\text{PPh}_2$ ). **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3431m, 3059d, 2600f, 2569f  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1436mf, 1346mf  $\text{v}(\text{P=N})$ , 1107mf, 1072f, 743m, 719f, 692mf, 544m, 525f, 507m, 492m. **MS** (EI,  $m/z$ ): 603,0 (100 %)  $[\text{M-H}]^+$ ; 526,0 (5%)  $[\text{M-Ph}]^+$ ; 418,0 (8 %)  $[\text{M-PPh}_2]^+$ ; 261,9 (54 %)  $[\text{PPh}_3]^+$ ; 182,9 (46 %)  $[\text{PPh}_2\text{-H}]^+$ ; 108,0 (25 %)  $[\text{PPh}]^+$ . **AE** (%): C 62,9; H 6,0; N 2,4. Calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{NP}_2$ : C 63,7; H 5,8; N 2,3.

### 33:

La síntesis de **33** se realizó a partir de **27** (0,30 g; 0,65 mmol), n-BuLi (0,40 mL; 0,65 mmol) y clorodifenilfosfina (0,12 mL; 0,68 mmol; 5 % exceso), mediante un proceso similar al descrito para **32**. En este caso, el crudo de reacción aceitoso obtenido tras la elaboración, se trata con éter etílico obteniéndose un sólido que se separa por centrifugación. **Rendimiento:** 84 % (0,35 g), sólido blanco.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,46 (m, 1H); 7,90 (m, 4H, *o*- $\text{N=PPh}_2$ ); 7,66 (m, 4H, *o*- $\text{PPh}_2$ ); 7,56 (m, 3H: 2H *p*- $\text{N=PPh}_2$  + 1H); 7,45 (m, 4H, *m*- $\text{N=PPh}_2$ ); 7,39 (m, 4H: 2H *p*- $\text{PPh}_2$  + 2H); 7,33 (m, 4H, *m*- $\text{PPh}_2$ ); 3,00-1,00 (ma, 10H, BH); 2,09 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -3,2; -8,8; -10,5; -12,1. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 3,5 ( $\text{N=PPh}_2\text{PhSMe}$ ); -0,5 ( $\text{PPh}_2$ ). **IR** (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3051d, 2590mf, 2566f  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1435f, 1362mf, 1332mf  $\text{v}(\text{P=N})$ , 1256m, 1103f, 1072m, 741m, 727m, 689mf, 531m, 501f. **MS** (EI,  $m/z$ ): 649,0 (35 %)  $[\text{M-H}]^+$ ; 635,0 (91 %)  $[\text{M-Me}]^+$ ; 602,0 (6 %)  $[\text{M-SMe}]^+$ ; 573,9 (17 %)  $[\text{M-Ph}]^+$ ; 559,0 (29 %)  $[\text{M-Ph-Me}]^+$ ; 292,9 (100 %)  $[\text{PPh}_3\text{S}]^+$ ; 261,9 (60 %)  $[\text{PPh}_3]^+$ ; 214,9 (38 %)  $[\text{PPh}_2\text{S}]^+$ ; 182,9 (40 %)  $[\text{PPh}_2\text{-H}]^+$ ; 108,0 (14 %)  $[\text{PPh}]^+$ . **AE** (%): C 59,9; H 5,9; N 2,1; S 4,5. Calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{NP}_2\text{S}$ : C 61,0; H 5,7; N 2,2; S 4,9.

### 6.3 Caracterización.

La caracterización de todos los iminofosforanos obtenidos, compuestos **26-33**, se presentará de forma conjunta. La caracterización de estos compuestos se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido (RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$ , espectroscopia IR, espectrometría de masas y análisis elemental). Además, en todos los casos ha sido posible estudiar sus estructuras cristalinas empleando la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

Los datos de análisis elemental para estos compuestos se recogen en la tabla 6.1. Los valores experimentales concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas (valores teóricos entre paréntesis). En el caso del compuesto **28** (tiol) no fue posible realizar su análisis elemental debido a la poca cantidad de muestra obtenida.

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>26</b> [ $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{B}_{10}\text{NP}$ ]	57,1 (57,3)	6,4 (6,2)	3,5 (3,3)	-
<b>27</b> [ $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{NPS}$ ]	54,4 (54,2)	6,0 (6,1)	2,8 (3,0)	6,3 (6,9)
<b>29</b> [ $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$ ]	53,7 (53,3)	5,7 (5,6)	3,0 (3,1)	7,0 (7,1)
<b>30</b> [ $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_3$ ]	52,5 (51,5)	5,5 (5,4)	2,8 (3,0)	10,0 (10,3)
<b>31</b> [ $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4$ ]	49,7 (50,8)	5,3 (5,5)	2,5 (2,8)	11,7 (12,9)
<b>32</b> [ $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{NP}_2$ ]	62,9 (63,7)	6,0 (5,8)	2,4 (2,3)	-
<b>33</b> [ $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{NP}_2\text{S}$ ]	59,9 (62,0)	5,9 (5,7)	2,1 (2,2)	4,5 (4,9)

**Tabla 6.1.** Datos analíticos para los iminofosforanos **26-33** (excepto **28**).

Las bandas más representativas de los espectros de IR de los iminofosforanos derivados de carborano **26-33** son la banda correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ , y la banda de vibración de tensión del enlace P=N,  $\nu(\text{P=N})$ , ya que estas bandas demuestran la presencia de la unidad *orto*-carborano y del grupo iminofosforano. Estas bandas se recogen en la tabla 6.2. La banda  $\nu(\text{B-H})$  aparece como una banda muy intensa, en algunos casos múltiple, en torno a  $2590\text{ cm}^{-1}$ . Estos valores son los normales para derivados *closos*, indicando que en ningún caso la caja se degradó a *nido* durante las reacciones. Por otra parte, la banda muy intensa  $\nu(\text{P=N})$ , debida al grupo iminofosforano introducido sobre la caja del carborano, aparece en estos compuestos entre  $1420$  y  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Estos valores son similares a los encontrados en los dos derivados iminofosforano-carborano recogidos en la bibliografía, derivados trifeniliminofosforano de 1-metil-carborano ( $1358\text{ cm}^{-1}$ ) y de 1-fenil-carborano ( $1423\text{ cm}^{-1}$ )<sup>129</sup>. Además, también son parecidos, aunque ligeramente superiores a los valores encontrados para los iminofosforanos orgánicos precursores **2-8**, descritos en este trabajo, cuyas bandas P=N aparecen entre  $1350$  y  $1321\text{ cm}^{-1}$ .



Es muy interesante destacar que el valor encontrado para el derivado **28** es idéntico a los encontrados en los derivados disulfuro **29** y trisulfuro **30**, lo que indica que este compuesto **28** se encuentra bajo su forma tiol (SH). Tal como se indicó en la introducción teórica, los iminofosforanos son compuestos básicos, que se protonan sobre el átomo de nitrógeno. Esta protonación debilita el enlace P-N, lo que produce un desplazamiento de la banda  $\nu(\text{P}=\text{N})$  a números de onda menores. Así, por ejemplo, el compuesto descrito en la bibliografía trifenilfosfino-N-fenilimina,  $\text{PPh}_3=\text{N}-\text{Ph}$ , muestra esta señal como una banda intensa a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , mientras que su hidrobromuro,  $(\text{PPh}_3=\text{NH}-\text{Ph})\text{Br}$ , presenta una banda intensa a  $975\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponde al enlace P-N con multiplicidad reducida<sup>127</sup>. El hecho de que la banda  $\nu(\text{P}=\text{N})$  aparezca en el espectro del compuesto **28** a valores similares a los mostrados por el resto de los iminofosforanos (**26**, **27** y **29-31**) demuestra que este compuesto se presenta bajo su forma tiol. Este resultado es inesperado, ya que el nitrógeno del grupo iminofosforano es básico, de forma que la presencia de un grupo tiol debería dar lugar a una estructura de cargas separadas (zwitteriónica), con un grupo tiolato y el nitrógeno iminofosforano protonado. Este resultado fue confirmado por difracción de rayos X (ver más adelante, sección 6.3.1).

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )	B-H	P=N
<b>26</b>	2592	1393
<b>27</b>	2623-2531	1384
<b>28</b>	2582	1390
<b>29</b>	2569	1389
<b>30</b>	2583	1385
<b>31</b>	2575	1420
<b>32</b>	2600-2569	1346
<b>33</b>	2590-2566	1332

**Tabla 6.2.** Datos de espectroscopia IR para los iminofosforanos **26-33**.

Los espectros de masas de los iminofosforanos **26-33** han sido realizados mediante la técnica de impacto electrónico (EI) de ion positivo de baja resolución. Estos espectros se han usado fundamentalmente para comprobar la masa molecular de los compuestos sintetizados, mediante la observación del pico correspondiente al ion molecular  $[\text{M}]^+$  (compuestos **26**, **28**, **29**, **30**) o al ion pseudomolecular  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (compuestos **27**, **32**, **33**), cuyos datos se recogen en la tabla 6.3. En el caso del disulfuro **31**, el pico de mayor masa corresponde al fragmento resultado de la rotura del enlace S-S,  $[\text{M}_{1/2}]^+$ . Hay que destacar que aunque para los derivados disulfuro **29** y trisulfuro **30** sí se observan los picos correspondientes al ion molecular, sus intensidades son muy bajas (19 y 6 %, respectivamente) como consecuencia de la debilidad de los enlaces azufre-azufre.



masas	[M] <sup>+</sup>	[M-H] <sup>+</sup>	otros
<b>26</b>	418,8 (100)	-	-
<b>27</b>	-	465,1 (27)	374,0 (100) [M-Ph-Me] <sup>+</sup>
<b>28</b>	451,1 (84)	-	182,2 (100) [PPh <sub>2</sub> -H] <sup>+</sup>
<b>29</b>	900,2 (19)	-	450,9 (100) [M <sub>1/2</sub> ] <sup>+</sup>
<b>30</b>	932,3 (6)	-	450,9 (100) [M-(C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> B <sub>10</sub> NPS <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>
<b>31</b>	-	-	497,0 (58) [M <sub>1/2</sub> ] <sup>+</sup> 292,9 (100) [PPh <sub>2</sub> PhS] <sup>+</sup>
<b>32</b>	-	603,0 (100)	-
<b>33</b>	-	649,0 (35)	292,9 (100) [PPh <sub>3</sub> S] <sup>+</sup>

**Tabla 6.3.** Datos de espectrometría de masas para los iminofosforanos **26-33**.

Estos compuestos también fueron analizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B y <sup>31</sup>P.

Las señales más significativas de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los iminofosforanos **26-33** se recogen en la tabla 6.4. El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto sin sustituir **26**, 1-trifeniliminofosforano-carborano, es muy sencillo, ya que sólo presenta las señales debidas a los tres fenilos equivalentes del grupo iminofosforano, que aparecen en la zona aromática como tres multipletes de intensidades 6:3:6 (*orto*, *para* y *meta*), y la señal debida al protón de la caja, que aparece a campo alto, a 3,82 ppm. En el caso del compuesto **27**, la sustitución de uno de los fenilos con un grupo SMe hace que la zona aromática presente un mayor número de señales, debido a los dos fenilos equivalentes y al sustituido. A campo alto aparece la señal del grupo C-H de la caja sin sustituir (3,96 ppm), en una posición muy parecida al del compuesto **26**, y la señal del grupo metilo, que aparece a campo más alto, a 2,25 ppm.

<sup>1</sup> H RMN	<i>o</i> -PPh <sub>n</sub>	<i>p</i> -PPh <sub>n</sub>	<i>m</i> -PPh <sub>n</sub>	C <sub>caja</sub> -H	B-H	otros
<b>26</b>	7,70	7,58	7,48	3,82	2,80-1,30	-
<b>27</b>	7,76	7,54	7,47	3,96	2,80-1,02	SCH <sub>3</sub> 2,25 PhSMe 7,66-7,26
<b>28</b>	7,85	7,62	7,50	-	3,00-1,40	-
<b>29</b>	7,86	7,62	7,53	-	3,40-0,60	-
<b>30</b>	7,77	7,59	7,49	-	2,90-1,50	-
<b>31</b>	7,82	7,49	7,39	-	2,80-1,20	SCH <sub>3</sub> 2,14 PhSMe 8,16-7,21
<b>32</b>	7,80	7,57	7,45	-	3,00-1,00	<i>o</i> -PPh <sub>2</sub> 7,67 <i>p</i> -PPh <sub>2</sub> 7,39 <i>m</i> -PPh <sub>2</sub> 7,34
<b>33</b>	7,90	7,56	7,45	-	3,00-1,00	<i>o</i> -PPh <sub>2</sub> 7,66 <i>p</i> -PPh <sub>2</sub> 7,39 <i>m</i> -PPh <sub>2</sub> 7,33 SCH <sub>3</sub> 2,09 PhSMe 8,46-7,39

**Tabla 6.4.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H para los iminofosforanos **26-33**.

El único efecto que produce en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  la sustitución de los derivados **26** y **27** con grupos de azufre sobre el otro carbono de la caja, es la desaparición de la señal debida grupo C-H de la caja. De esta forma, las únicas señales que presentan los compuestos **28** (tiol), **29** (disulfuro) y **30** (trisulfuro), derivados de **26**, son las debidas a los protones aromáticos, en posiciones similares a las del producto de partida **26**. En el caso del disulfuro **31**, la zona aromática es muy parecida a la de su precursor **27**, y presenta además, a campo alto, la señal debida el grupo metilo, a 2,14 ppm, en una posición también similar a la del precursor **27** (2,25 ppm).

Lo más destacable de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los derivados **32** y **33**, funcionalizados con grupos difenilfosfina es, también, la desaparición de la señal debida al grupo C-H de la caja, al igual que en los derivados de azufre. Sin embargo, en estos casos, esa desaparición va acompañada de la aparición en la zona aromática de las señales debidas al nuevo grupo  $\text{PPH}_2$ , lo que complica esa zona con respecto a los productos de partida. En el caso del compuesto **33**, el espectro presenta además la señal debida al grupo metilo, que aparece a campo alto, a 2,09 ppm, en una posición similar a los derivados **27** (2,25 ppm) y **31** (2,14 ppm).

En todos los casos, aproximadamente entre 3 y 1 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones de los grupos B-H, como multipletes anchos. Estas señales no son muy informativas, más allá de indicar la presencia del grupo carborano.

Los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de los iminofosforanos **26-33** muestran un número variable de señales, tal como se recoge en la tabla 6.5. En cualquier caso, los espectros muestran señales entre -2,9 y -14,8 ppm, lo cual es lo habitual para derivados *closo*-carborano.

$^{11}\text{B}$ RMN	señales (ppm)
<b>26</b>	-4,7; -10,1; -11,1; -12,3; -13,8; -14,7
<b>27</b>	-4,9; -10,8; -12,4; -13,8; -14,8
<b>28</b>	señal ancha de -4 a -14
<b>29</b>	-6,9; -10,3; -10,8; -12,3; -13,5
<b>30</b>	-5,8; -11,9; -14,0
<b>31</b>	-5,5; -10,9; -13,4
<b>32</b>	-2,9; -4,8; -8,9; -10,1; -12,2
<b>33</b>	-3,2; -8,8; -10,5; -12,1

**Tabla 6.5.** Datos de RMN de  $^{11}\text{B}$  para los iminofosforanos **26-33**.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los iminofosforanos **26-33** nos indican la presencia del grupo iminofosforano. Todos ellos presentan valores similares, aunque los derivados sin sustituir sobre el otro carbono de la caja, compuestos **26** y **27**, presentan valores ligeramente más bajos que los derivados sustituidos (ver datos en

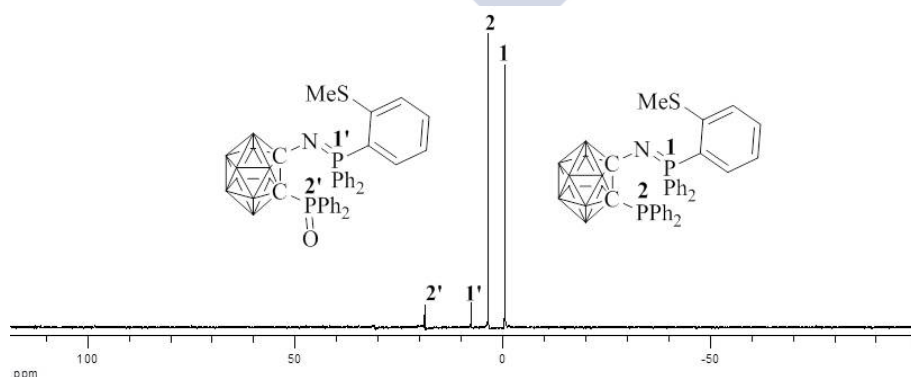
tabla 6.6). Estos valores, sobre todo los de los derivados sustituidos, son parecidos a los encontrados en los compuestos descritos en la bibliografía, derivados trifeniliminofosforano de 1-metil-carborano (6.83 ppm) y de 1-fenil-carborano (7.14 ppm)<sup>129</sup>. La sustitución del otro carbono de la caja parece provocar un desplazamiento a campo bajo de la señal, siendo este desplazamiento mayor para los derivados de azufre que para los funcionalizados con difenilfosfina.

<sup>31</sup> P RMN	26	27	28	29	30	31	32	33
N=PPh <sub>n</sub>	3,1	0,6	6,5	7,4	6,9	4,5	5,6	3,5
PPh <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-0,7	-0,5

**Tabla 6.6.** Datos de RMN de <sup>31</sup>P para los iminofosforanos **26-33**.

En los espectros de RMN de <sup>31</sup>P de los iminofosforanos sustituidos con difenilfosfina, compuestos **32** y **33**, se observa además la señal debida a este nuevo grupo fosfina, que aparece a -0,7 ppm para **32** y a -0,5 ppm para **33**. Estas señales aparecen desplazadas a campo alto con respecto a la fosfina sin funcionalizar difenil-carboranil-fosfina (25.2 ppm)<sup>155</sup>, debido a la presencia del grupo iminofosforano sobre el otro carbono de la caja. Este desplazamiento a campo alto ya se observó en el caso de los derivados imino-fosfina (**18-23**), si bien en aquellos casos el desplazamiento era menor (señales entre 12,7 y 11,1 ppm).

El espectro de RMN de <sup>31</sup>P de **33** muestra además dos señales de menor intensidad a 18,7 y 7,6 ppm (ver espectro en figura 6.5). Estas señales corresponden a una pequeña fracción del producto **33** con el grupo difenilfosfina oxidado (O=PPh<sub>2</sub>) que impurifica la muestra. La oxidación del grupo fosfina provoca un desplazamiento de la señal a campo bajo, apareciendo a 18,7 ppm. La oxidación de este grupo también provoca un desplazamiento de la señal del grupo iminofosforano, que aparece a 7,6 ppm, a campo más bajo.



**Figura 6.5.** Espectro de RMN de <sup>31</sup>P de **33**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a BH.

### 6.3.1 Descripción de las estructuras cristalinas 26-33.

Se estudió la estructura cristalina de todos los derivados de carborano funcionalizados con grupos iminofosforano, compuestos **26-33**. Todos los cristales se obtuvieron de mezclas 1:1 de diclorometano y hexano, excepto el iminofosforano **26**, cuyos monocristales se obtuvieron de una mezcla de éter dietílico y hexano. Las estructuras de los ocho compuestos están muy relacionadas, por lo que serán discutidas de forma conjunta.

La unidad asimétrica de todas las estructuras cristalinas presenta una molécula de ligando, excepto en el caso del compuesto **33**, que presenta dos moléculas. Por esta razón, los parámetros estructurales para el compuesto **33** aparecerán duplicados (un valor por cada molécula independiente por simetría). En el caso de los disulfuros **29** y **31** y en el del trisulfuro **30**, los parámetros estructurales aparecerán también duplicados debido al carácter dímero de los compuestos. El compuesto **30** presenta además una molécula de diclorometano por cada molécula de derivado carborano. Esta molécula de disolvente se aloja en huecos de la red cristalina y no será tomada en cuenta en la discusión.

Las figuras 6.2 (compuestos **26** y **27**, página 215), 6.3 (compuestos **28-31**, página 218) y 6.4 (compuestos **32** y **33**, página 219) muestran vistas de las estructuras de los compuestos con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 6.7. Una selección de distancias y ángulos de enlace se encuentra recogida en las tablas 6.8 y 6.9, respectivamente. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S65-S80, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

El análisis por difracción de rayos X confirma que los compuestos obtenidos corresponden a los productos esperados. Los compuestos **26** y **27** presentan una unidad de *orto*-carborano funcionalizada sobre uno de sus carbonos con un grupo trifeniliminofosforano y [2(metiltio)fenil-difenil]-iminofosforano, respectivamente (ver figura 6.2, página 215). El otro carbono de la caja del carborano en estos dos compuestos permanece sin sustituir (C-H). Los compuestos **28**, **29** y **30** corresponden a funcionalizaciones del iminofosforano **26** con grupos tiol (**28**), disulfuro (**29**) y trisulfuro (**30**) sobre el otro átomo de carbono de la caja, mientras que el compuesto **31** corresponde a la funcionalización del iminofosforano **27** con un grupo disulfuro (ver figura 6.3, página 218). Finalmente, los compuestos **32** y **33** corresponden a funcionalizaciones de los iminofosforanos **26** y **27** con grupos difenilfosfina (ver figura 6.4, página 219).

	26	27	28	29
Fórmula empírica	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> B <sub>10</sub> NP	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> NPS	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> B <sub>10</sub> NPS	C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Masa molecular (g/mol)	419,49	465,57	451,55	901,08
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P2(1)/c	P-1	P-1	P-1
a (Å)	11,1751(9)	8,9531(8)	9,2362(5)	12,3152(14)
b (Å)	14,4422(9)	9,3607(9)	9,3086(6)	13,2930(14)
c (Å)	14,0860(13)	16,1914(16)	15,2904(11)	16,4955(17)
α (°)	90	99,553(6)	101,023(4)	105,459(6)
β (°)	90,479(4)	104,144(5)	96,990(4)	106,507(7)
γ (°)	90	105,200(5)	107,852(4)	99,016(7)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2273,3(3)	1230,8(2)	1205,14(13)	2415,2(4)
Z	4	2	2	2
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,131	0,209	0,211	0,211
Tamaño del cristal (mm)	0,36x0,23x0,13	0,43x0,22x0,14	0,35x0,20x0,12	0,50x0,25x0,20
Refl. recogidas/únicas	30186/4665 [R(int)=0,0754]	52853/4989 [R(int)=0,0309]	33886/4869 [R(int)=0,0609]	60623/8780 [R(int)=0,1019]
Datos / restr. / parámetros	4665/0/293	4989/0/312	4869/0/299	8780/0/595
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,043	1,065	1,094	1,043
Índices R finales [ $>2\sigma(I)$ ]	R1=0,0520; wR <sup>2</sup> =0,1178	R1=0,0452; wR <sup>2</sup> =0,1160	R1=0,0720; wR <sup>2</sup> =0,1690	R1=0,0567; wR <sup>2</sup> =0,1274
Índices R (todos los datos)	R1=0,0793; wR <sup>2</sup> =0,1338	R1=0,0507; wR <sup>2</sup> =0,1200	R1=0,1260; wR <sup>2</sup> =0,1873	R1=0,0984; wR <sup>2</sup> =0,1476

**Tabla 6.7.** Datos cristalográficos para **26-33**. (continúa)

	30-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31	32	33
Fórmula empírica	C <sub>41</sub> H <sub>52</sub> B <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>54</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>35</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> B <sub>10</sub> NO <sub>0,32</sub> P <sub>2</sub> S
Masa molecular (g/mol)	1018,07	993,25	603,65	654,93
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P-1	P2(1)/c	P2(1)/c
a (Å)	11,3649(19)	11,9947(12)	13,2882(10)	12,9084(16)
b (Å)	13,447(3)	15,9662(15)	14,8346(10)	17,906(2)
c (Å)	17,662(4)	16,0932(16)	16,5792(12)	29,814(4)
α (°)	92,371(10)	108,061(5)	90	90
β (°)	91,565(9)	108,609(5)	90,567(4)	101,850(8)
γ (°)	91,256(9)	105,405(5)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2695,2(9)	2539,5(4)	3268,0(4)	6744,5(14)
Z	2	2	4	8
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,330	0,286	0,159	0,220
Tamaño del cristal (mm)	0,20x0,16x0,10	0,31x0,10x0,07	0,33x0,25x0,15	0,380x0,21x0,18
Refl. recogidas/únicas	81208/11087	54384/10369	58383/8102	129247/13904
Datos / restr. / parámetros	[R(int)=0,0646] 11087/0/631	[R(int)=0,0397] 10369/0/633	[R(int)=0,0641] 8102/0/406	[R(int)=0,0600] 13904/0/876
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,057	1,030	1,026	1,032
Índices R finales [ $>2\sigma(I)$ ]	R1=0,0820; wR <sup>2</sup> =0,2176	R1=0,0378; wR <sup>2</sup> =0,0874	R1=0,0467; wR <sup>2</sup> =0,1068	R1=0,0424; wR <sup>2</sup> =0,1007
Índices R (todos los datos)	R1=0,1069; wR <sup>2</sup> =0,2312	R1=0,0507; wR <sup>2</sup> =0,0941	R1=0,0761; wR <sup>2</sup> =0,1210	R1=0,0593; wR <sup>2</sup> =0,1103

(continuación) **Tabla 6.7.** Datos cristalográficos para **26-33.**

	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	Rango C-B	Rango B-B	C <sub>caja</sub> -N	N=P	P-C <sub>ph</sub>	C <sub>caja</sub> -X	Otras
26	1,711(3)	1,710(3)-1,734(3)	1,727(4)-1,784(4)	1,374(3)	1,5706(19)	1,804(2) 1,802(2) 1,807(2)	---	---
27	1,688(3)	1,693(3)-1,767(3)	1,759(3)-1,793(3)	1,368(2)	1,5659(17)	1,8081(19) 1,8170(20) 1,8074(19)	---	S-C <sub>ph</sub> : 1,765(2) S-Me: 1,804(2)
28	1,865(5)	1,678(7)-1,760(5)	1,761(7)-1,806(7)	1,346(4)	1,577(3)	1,810(3) 1,791(4) 1,797(3)	S: 1,763(4)	---
29	1,889(4) 1,877(4)	1,677(5)-1,777(5) 1,677(5)-1,773(5)	1,765(6)-1,803(6) 1,758(5)-1,800(6)	1,354(4) 1,341(4)	1,583(3) 1,572(3)	1,803(3) 1,790(3) 1,805(3) 1,797(4) 1,804(3) 1,802(3)	S: 1,785(3) S: 1,786(3)	S-S: 2,0412(13)
30	1,848(6) 1,830(6)	1,674(6)-1,769(6) 1,685(6)-1,766(6)	1,762(7)-1,803(7) 1,755(7)-1,807(7)	1,360(5) 1,353(5)	1,581(3) 1,585(3)	1,805(4) 1,799(4) 1,796(4) 1,803(4) 1,803(4) 1,808(4)	S: 1,774(4) S: 1,778(4)	S-S: 2,0497(17) S-S: 2,0589(18)
31	1,880(2) 1,877(3)	1,672(3)-1,768(3) 1,683(3)-1,792(3)	1,771(3)-1,795(3) 1,764(3)-1,794(3)	1,352(2) 1,339(2)	1,5870(16) 1,5679(17)	1,8053(18) 1,8113(19) 1,8016(19) 1,8189(19) 1,8014(19) 1,8038(19)	S: 1,7822(19) S: 1,7776(18)	S-S: 2,0320(7) S-C <sub>ph</sub> : 1,7607(19) S-C <sub>ph</sub> : 1,772(2) S-Me: 1,796(2) S-Me: 1,801(2)

**Tabla 6.8.** Selección de distancias de enlace (Å) para **26-33**. (continúa)

	$C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$	Rango C-B	Rango B-B	$C_{\text{caja}}-N$	N=P	$P-C_{\text{ph}}$	$C_{\text{caja}}-X$	Otras
<b>32</b>	1,785(2)	1,696(3)-1,763(2)	1,763(3)-1,796(3)	1,370(2)	1,580(15)	1,809(18)	P: 1,8764(17)	P- $C_{\text{ph}}$ : 1,8334(18) P- $C_{\text{ph}}$ : 1,8294(18)
<b>33</b>	1,828(3)	1,697(3)-1,773(3)	1,769(3)-1,791(4)	1,356(3)	1,580(17)	1,8148(19)	P: 1,858(2)	P=O: 1,307(9)
	1,778(3)	1,703(3)-1,760(3)	1,761(3)-1,786(3)	1,368(2)	1,580(16)	1,8031(19)	P: 1,866(2)	S- $C_{\text{ph}}$ : 1,765(2)
						1,8170(20)		S-Me: 1,791(2)
						1,8140(20)		P- $C_{\text{ph}}$ : 1,825(2)
						1,8170(20)		P- $C_{\text{ph}}$ : 1,828(2)
						1,8121(19)		P=O: 1,423(3)
								S- $C_{\text{ph}}$ : 1,776(2)
								S-Me: 1,808(2)
								P- $C_{\text{ph}}$ : 1,817(2)
								P- $C_{\text{ph}}$ : 1,821(2)

(continuación) **Tabla 6.8.** Selección de distancias de enlace (Å) para **26-33**.

	$C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-N$	$C_{\text{caja}}-N-P$	$C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-X$	Tors[ $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-N-P$ ]
<b>26</b>	118,28(19)	131,41(17)	---	119,4(2)
<b>27</b>	113,01(15)	135,32(14)	---	162,55(16)
<b>28</b>	116,5(3)	133,7(3)	115,9(2)	106,6(3)
<b>29</b>	115,9(2), 115,9(2)	130,7(2), 135,6(2)	113,52(19), 112,9(2)	115,7(3), 112,6(3)
<b>30</b>	115,6(3), 115,2(3)	130,5(3), 129,7(3)	116,3(2), 114,6(2)	120,9(3), 129,8(3)
<b>31</b>	116,12(14), 114,54(14)	130,98(13), 140,34(14)	114,09(11), 112,55(11)	114,73(16), 125,97(19)
<b>32</b>	115,34(13)	129,88(13)	109,94(10)	107,06(16)
<b>33</b>	115,10(15), 114,25(15)	133,16(15), 129,69(14)	108,15(11), 113,75(11)	113,25(19), 132,63(15)

**Tabla 6.9.** Selección de ángulos de enlace (°) para **26-33**.



Los ocho compuestos presentan un grupo iminofosforano sobre uno de los carbonos de la caja del carborano. Los parámetros estructurales para este grupo orgánico son los habituales. La distancia de enlace P=N está en todos los casos en el rango 1,5659(17)-1,5870(16) Å (ver valores individuales en tabla 6.8). Estos valores corresponden con un enlace doble P=N (aproximadamente 1,55 Å) y son similares al valor medio de 1,585 Å encontrado para otras estructuras cristalinas de ligandos iminofosforano libres recogidas en la Base de Datos de Cambridge (157 estructuras). Además, estos valores son similares a los encontrados en los únicos derivados iminofosforano de carborano estudiados estructuralmente en la bibliografía: 1-(N=PPh<sub>3</sub>)-2-Me-carborano, 1,580(1) Å, y 1-(N=PPh<sub>3</sub>)-2-Ph-carborano, 1,556(1) Å<sup>129</sup>.

El valor de la distancia P=N para el derivado tiol **28**, 1,577(3) Å, es especialmente interesante, ya que corresponde a un grupo iminofosforano libre, sin protonar. La bibliografía indica que la protonación de aril-iminofosforanos produce un alargamiento de las distancias de enlace que implican al átomo de nitrógeno, P-N y N-C<sub>ph</sub><sup>128</sup>. El alargamiento en el enlace P-N se observa, por ejemplo, en (PPh<sub>3</sub>=NH-Ph)BF<sub>4</sub>, con una distancia P-N de 1,621(4) Å<sup>128</sup>. De hecho, el análisis de la Base de Datos de Cambridge revela que las estructuras con grupos iminofosforano protonados (39 estructuras) presentan distancias P-N alargadas, en el rango 1,601-1,662 Å (media: 1,633 Å). En el caso de nuestro derivado tiol de estudio **28**, este valor es de 1,577(3) Å, lo que permite afirmar que nuestro compuesto presenta un grupo iminofosforano sin protonar y que, por tanto, no presenta una estructura zwitteriónica, sino que está bajo su forma tiol (SH). Este resultado es inesperado, ya que las estructuras de tioles (SH) que poseen grupos protonables, suelen presentar su forma de cargas separadas (zwitteriónica). Tal como se indicó en la introducción del proyecto, los iminofosforanos son compuestos básicos que tienen como lugar de ataque protónico el átomo de nitrógeno, por lo que se esperaría la forma zwitteriónica para este compuesto **28**. Aunque la bibliografía no recoge el ejemplo de ninguna estructura que presente simultáneamente grupos iminofosforano y tiol, se pueden poner otros ejemplos sencillos que ejemplifican esta tendencia como es el caso de 4-aminotiofenol, que existe como 4-amonio-1-bencenotiolato tanto en fase sólida como líquida<sup>185</sup>. Este resultado es probablemente un efecto del grupo electrón-atrayente carborano adyacente al grupo iminofosforano, que reduce su basicidad. Este resultado se había sugerido ya a la vista de su espectro infrarrojo (ver sección 6.3).

Los parámetros estructurales de la caja son interesantes ya que dependen de los sustituyentes conectados. Las distancias C-B y B-B se ven menos afectadas por la sustitución sobre los carbonos, y presentan rangos de distancias de enlace habituales

(ver tabla 6.8). Las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  merecen mayor atención ya que, como se ha comentado anteriormente, dependen del carácter dador de los átomos enlazados a los átomos de carbono, lo que les permite implicarse en un enlace  $\pi$  con el carbono de la caja. Los compuestos **26** y **27** únicamente presentan grupos iminofosforano unidos directamente a uno de los carbonos de la caja, mientras que el otro permanece sin sustituir (C-H). En estos casos las distancias C-C son, respectivamente, 1,711(3) y 1,688(3) Å. Como era de esperar, estos valores son menores que los recogidos en la bibliografía para los derivados sustituidos 1-(N=PPh<sub>3</sub>)-2-Me-carborano, 1,763(2) Å, y 1-(N=PPh<sub>3</sub>)-2-Ph-carborano, 1,784(2) Å<sup>129</sup>. Por otra parte, los valores obtenidos para los compuestos **26** y **27** son mayores que los encontrados para los derivados (monosustituidos) base de Schiff **9-13** y **15**, con valores en el rango 1,622(3)-1,637(2) Å, como se discutió anteriormente. Estas diferencias son debidas a que el grupo iminofosforano puede utilizar el átomo de nitrógeno adyacente a la caja del carborano para establecer un *exo*-enlace  $\pi$  C-N con el carbono de la caja, lo que produce un alargamiento de la distancia C-C, mientras que el grupo base de Schiff no puede establecer este tipo de interacciones.

Los derivados **28-31** presentan átomos de azufre sobre el otro carbono del carborano. Estos átomos de azufre (grupos tiol, disulfuro y trisulfuro) poseen dos pares electrónicos no enlazantes, de forma que pueden establecer enlaces  $\pi$  C-S, lo que contribuye a alargar más el enlace  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ . Así, las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  en estos cuatro casos están entre 1,830(6) y 1,889(4) Å, con un valor medio de 1,866 Å (ver datos individuales en tabla 6.8), considerablemente alargadas con respecto a los valores de los compuestos sin sustituir **26** y **27**. Los derivados **32** y **33** presentan grupos difenilfosfina sobre el otro átomo de carbono de la caja. En estos casos, las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  son 1,785(2) Å para **32** y 1,828(3) y 1,778(3) Å para **33** (valor medio 1,797 Å). Una vez más, la explicación del alargamiento con respecto a las moléculas sin sustituir **26** y **27** está en la presencia de un átomo dador (fósforo) unido directamente a la caja del carborano, que produce un enlace  $\pi$  con el carbono de la caja que se traduce en un alargamiento del enlace C-C. A la vista de estos datos, se puede apreciar que los compuestos donde el átomo adicional es azufre presentan un alargamiento C-C mayor que los que presentan un fósforo dador. De esta forma, se puede concluir que el enlace  $\pi$  C-X se establece en mayor proporción con el azufre que con el fósforo.

La distancia de enlace  $C_{\text{caja}}-N$  presenta un valor de entre 1,339(2) y 1,374(3) Å (ver valores en tabla 6.8). Estos valores son similares a los recogidos en la bibliografía para 1-(N=PPh<sub>3</sub>)-2-Me-carborano, 1,368(1) Å, y 1-(N=PPh<sub>3</sub>)-2-Ph-carborano, 1,360(1) Å<sup>129</sup>. Estos valores de distancias de enlace C-N implican cierto carácter de enlace  $\pi$

entre ellos, ya que son significativamente más cortas que un enlace sencillo C-N en aminas primarias, secundarias o terciarias (valor típico alrededor de 1,47 Å). Las distancias de enlace C<sub>caja</sub>-S para estos compuestos **28-31** caen en el rango 1,763(4)-1,786(3) Å. Estos valores son ligeramente menores que los típicos de un enlace sencillo, si bien su acortamiento es menor.

En el caso de los derivados funcionalizados con difenilfosfina, la distancia C<sub>caja</sub>-P presenta un valor de 1,8764(17) Å para **32** y de 1,858(2) y 1,866(2) Å para **33**. Estos valores son muy parecidos a los encontrados para las bases de Schiff funcionalizadas con fosfina descritas anteriormente, compuestos **18** y **20-22**, en el rango 1,8783(16)-1,8902(16).

Los compuestos **29** y **31** presentan además un grupo disulfuro que puentea los carbonos de las dos unidades iminofosforano carborano. El valor de la distancia de enlace S-S es de 2,0412(13) Å para **29** y de 2,0320(7) Å para **31**. El compuesto **30** presenta un grupo trisulfuro puenteando a las unidades carborano. Los valores de las distancias S-S son 2,0497(17) y 2,0589(18) Å. Estas distancias son todas ellas muy similares a los valores encontrados en otros disulfuros derivados de carborano como en bis(carboranil)disulfuro (2,023 Å), bis(1-metil-carboranil)disulfuro (2,030 Å) y bis(1-fenil-carboranil)disulfuro (2,025 Å)<sup>186</sup>. También son muy similares a los valores encontrados en el único derivado trisulfuro de carborano estudiado estructuralmente, bis(1-fenil-carboranil)trisulfuro, que presenta un valor de distancia S-S de 2,038 Å<sup>153</sup>. En cualquier caso, todas ellas son distancias S-S normales, muy parecidas al valor medio de 2,046 Å recogido en la Base de Datos de Cambridge para disulfuros orgánicos. El ángulo S-S-S presenta un valor de 107,68(7)°, similar al valor de 108,5° encontrado para bis(1-fenil-carboranil)trisulfuro<sup>153</sup>.

La estructura del derivado funcionalizado con fosfina **33** presenta picos residuales cerca de los átomos de fósforo de los grupos fosfina. Estos picos se han interpretado como una contribución del óxido de la fosfina, que cocrystaliza en la misma red. El análisis de rayos X indica que las dos moléculas de la unidad asimétrica presentan contribución de los óxidos (15% y 50%). Las distancias de enlace P-O, 1,307(9) y 1,423(3) Å, son cortas comparadas con el valor medio para derivados de óxido de trifenilfosfina (1,50 Å). De todas formas, el análisis por espectroscopia RMN de <sup>31</sup>P (ver sección 6.3) justifica esta asignación, ya que el espectro del compuesto muestra una pequeña contribución del óxido de la fosfina.

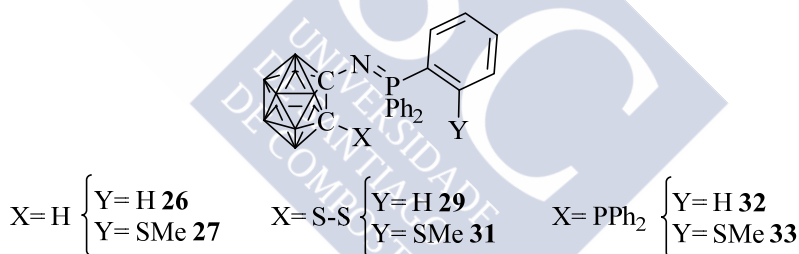


## 7 Complejos con ligandos Iminofosforano-*o*-carborano.

### 7.1 Discusión de resultados.

Una vez obtenidos los iminofosforanos derivados de carborano **26** y **27**, sus derivados funcionalizados con azufre **28-31** y sus derivados funcionalizados con fósforo **32** y **33**, se trató de estudiar su capacidad para actuar como ligandos en la formación de complejos metálicos. Como se había comentado, estos iminofosforanos se proyectaron como una continuación de las bases de Schiff, con el fin de estudiar si el hecho de acercar aún más a la caja de carborano el átomo de nitrógeno, incide en una mayor disminución de su capacidad coordinante. Así, para poder realizar comparaciones entre estos nuevos ligandos y las bases de Schiff, se llevaron a cabo los experimentos de obtención de complejos empleando los mismos metales, estaño, paladio y platino, en condiciones lo más similares posibles.

La figura 7.1 muestra la estructura de los dos iminofosforanos obtenidos (**26** y **27**) y de sus derivados funcionalizados con grupos disulfuro (**29** y **31**) y difenilfosfina (**32** y **33**) sobre el otro carbono de la caja.



**Figura 7.1.** Ligandos carboranil-iminofosforano. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Atendiendo a sus estructuras, pueden establecerse tres grupos según la estrategia a emplear para la síntesis de sus complejos metálicos.

(a) Los iminofosforanos **26** y **27** presentan el otro carbono de la caja sin funcionalizar. Se diferencian entre sí en el grupo dador adicional tioéter que presenta **27** sobre uno de los anillos fenilo del grupo trifenilfosfino, en posición *orto* al átomo de fósforo. Aunque estos compuestos se han obtenido como precursores de los derivados funcionalizados, el grupo C-H sobre la caja puede ser usado para obtener compuestos organometálicos. Así, se obtuvieron derivados organoestánnicos del iminofosforano **26**, para compararlos con los obtenidos con las bases de Schiff **9**, **11**, **13** y el benzotiazol **16** (ver sección 5.1.1).

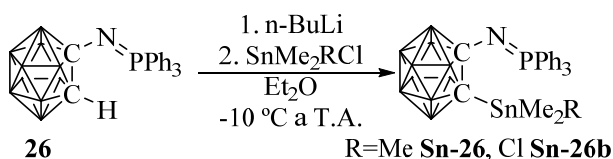
(b) Los iminofosforanos **29** y **31** contienen un grupo disulfuro que es fácilmente reducible a tiolato. Así, tal como ya se ha estudiado para las bases de Schiff disulfuro **12** y diselenuro **14**, estos ligandos pueden implicarse con facilidad en reacciones de adición oxidante con precursores metálicos en estados de oxidación bajos. Estas reacciones dan lugar a bis(tiolatos) metálicos que pueden evolucionar mediante distintos procesos intramoleculares. Para estudiar estos procesos, se han llevado a cabo las reacciones de los iminofosforanos **29** y **31** con los precursores metálicos  $[M(PPh_3)_4]$ ,  $M = Pd, Pt$ .

(c) Los iminofosforanos **32** y **33** contienen un grupo difenilfosfina próximo al átomo de nitrógeno. Este grupo demostró en el caso de las imino-fosfinas **18**, **20** y **21** que es un buen grupo coordinante frente a precursores de paladio(II), favoreciendo la coordinación del átomo de nitrógeno en un segundo paso. Para establecer comparaciones, se han llevado a cabo reacciones entre estos dos ligandos **32** y **33** y el mismo precursor de paladio,  $[PdCl_2(PhCN)_2]$ . Será interesante comprobar si en estos casos la coordinación del ligando va acompañada de la degradación de la caja de *closo* a *nido*, tal como se observó para las imino-fosfinas **18**, **20** y **21**.

### 7.1.1 Complejos de estaño con ligandos iminofosforano (Sn-26 y Sn-26b).

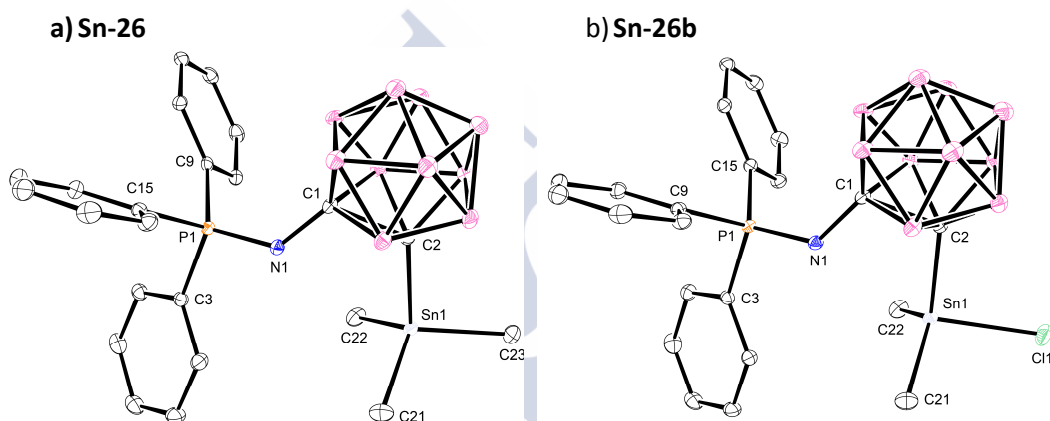
Anteriormente se había descrito la síntesis de complejos organoestánnicos a partir de las bases de Schiff **9**, **11**, **13** y el benzotiazol **16** (ver sección 5.1.1). Para ello se aprovechó el carácter ligeramente ácido del grupo  $C_{\text{caja}}-H$ , que permite desprotonarlo y posteriormente funcionalizarlo con el electrófilo adecuado. A modo de comparación, se estudió esta vía también para el iminofosforano **26**. De esta forma, se obtuvieron complejos organoestánnicos en los que el átomo de estaño está directamente conectado al carbono de la caja, próximo al átomo dador de nitrógeno, para así estudiar su capacidad coordinante. De todas formas, en este caso la coordinación del nitrógeno al átomo metálico no está favorecida, ya que daría lugar a un anillo quelato de cuatro miembros.

Los complejos de estaño derivados del iminofosforano **26** (**Sn-26** y **Sn-26b**) se prepararon siguiendo el mismo proceso descrito para los demás complejos de estaño, tal como se indica en el esquema 7.1. En ambos casos se empleó *n*-BuLi como base para la desprotonación del grupo  $C_{\text{caja}}-H$ . El tratamiento del intermedio litiado con el electrófilo adecuado,  $Me_3SnCl$  para la obtención de **Sn-26** y  $Me_2SnCl_2$  para la obtención de **Sn-26b**, dio lugar a los complejos con rendimientos del 62 y el 50 %, respectivamente.



**Esquema 7.1.** Síntesis de los compuestos **Sn-26** y **Sn-26b**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Una vez obtenidos, ambos complejos fueron caracterizados empleando las técnicas habituales, incluyendo el estudio de sus estructuras cristalinas por difracción de rayos X (ver sección 7.3.1). Todos los análisis indican que los compuestos obtenidos son los derivados organoestánnicos esperados, indicados en el esquema 7.1 anterior y cuyas estructuras se muestran en la figura 7.2.



**Figura 7.2.** Estructuras cristalinas de **Sn-26** y **Sn-26b**.

Tanto el análisis elemental como las distintas técnicas espectroscópicas (IR, RMN, masas) demuestran la presencia del ligando en los complejos. Con respecto a la coordinación del átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano, las distintas técnicas, tanto en disolución (RMN) como en estado sólido (IR, rayos X), indican que en el compuesto **Sn-26** el átomo de nitrógeno no está implicado en la coordinación al átomo de estaño, que presenta una geometría tetraédrica, mientras que en el compuesto **Sn-26b** se podría considerar una interacción débil entre el estaño y el nitrógeno.

El estudio de la posible interacción entre el nitrógeno del grupo iminofosforano y el átomo de estaño se llevó a cabo de la misma forma que para los complejos de estaño derivados de bases de Schiff (**Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-11b**, **Sn-13**) y de benzotiazol (**Sn-16** y **Sn-16b**) (ver sección 5.3.1.1). En disolución se estudiaron los valores obtenidos mediante RMN de  $^1\text{H}$  para las constantes de acoplamiento de los núcleos de  $^{117}\text{Sn}$  y

$^{119}\text{Sn}$  con los protones de los metilos, [ $^2\text{J}(\text{}^1\text{H}-^{117}\text{Sn})$ ,  $^2\text{J}(\text{}^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ ]. Tal como se indica con detalle en la caracterización (sección 5.3.1.1), los valores obtenidos para el derivado de trimetilestano **Sn-26** (54 Hz, 57 Hz), son idénticos a los obtenidos en el caso de los derivados base de Schiff y benzotiazol, indicando que presenta número de coordinación cuatro con geometría tetraédrica. Los valores encontrados para el derivado de clorodimetilestano **Sn-26b** (64 Hz, 67 Hz), se encuentran a medio camino entre los de los complejos tetraédricos anteriores y los encontrados para los derivados clorodimetilestano y las bases de Schiff **Sn-11b** y **Sn-16b**, (70 Hz, 72 Hz), en los que se podía considerar una geometría bipiramidal trigonal. De esta forma, en el caso del compuesto **Sn-26b** los datos de RMN de  $^1\text{H}$  sólo sugieren una interacción intramolecular entre el nitrógeno y el estaño que hace que la estructura empiece a estar en transición a una geometría bipiramidal trigonal. En cualquier caso, esta interacción es de fuerza menor que en el caso de los derivados base de Schiff **Sn-11b** y **Sn-16b**, con enlace Sn-N.

El estudio de la interacción Sn...N en estado sólido puede hacerse a través de las técnicas de espectroscopia IR y difracción de rayos X. La técnica de espectroscopia IR es útil, ya que la banda  $\nu(\text{P}=\text{N})$  del enlace iminofosforano es sensible a la coordinación del nitrógeno, desplazándose a números de onda menores (debilitamiento del enlace) con respecto al ligando libre, a medida que la interacción con el nitrógeno aumenta. El compuesto **Sn-26b** presenta esta banda ( $1276\text{ cm}^{-1}$ ) más desplazada con respecto al ligando **26** ( $1393\text{ cm}^{-1}$ ) que el compuesto **Sn-26** ( $1327\text{ cm}^{-1}$ ), lo que sugiere una mayor interacción.

Un análisis más detallado sobre la estructura en estado sólido la proporciona el análisis por difracción de rayos X. Los estudios estructurales revelaron que en ambos casos, **Sn-26** y **Sn-26b**, el átomo de estaño presenta número de coordinación cuatro en un entorno tetraédrico, más o menos distorsionado según el grado de interacción entre el estaño y el nitrógeno. Esta interacción se refleja en muchos parámetros estructurales, como se describe con detalle en la descripción de las estructuras (sección 7.3.1.1), aunque los valores de las distancias Sn...N son muy representativos. Estas distancias Sn...N [ $3,3458(14)\text{ \AA}$  para **Sn-26** y  $2,9240(13)\text{ \AA}$  para **Sn-26b**] son demasiado largas para ser consideradas de enlace, como ocurría en el caso de los derivados de clorodimetilestano **Sn-11b** [ $2,575(3)\text{ \AA}$ ] y **Sn-16b** [ $2,617(3)\text{ \AA}$ ], pero son indicativas de una interacción intramolecular. Esta interacción es especialmente fuerte en el caso del derivado de clorodimetilestano **Sn-26b**, cuya estructura está claramente en transición hacia una disposición de bipirámide trigonal (contando la interacción Sn...N). Aunque el derivado de clorodimetilestano **Sn-26b** no presenta un enlace Sn-N,



el efecto de la caja de carborano sobre la capacidad coordinante del nitrógeno no es claro, ya que la coordinación de este nitrógeno al átomo de estaño no está favorecida geométricamente, ya que da lugar a un anillo quelato de cuatro miembros.

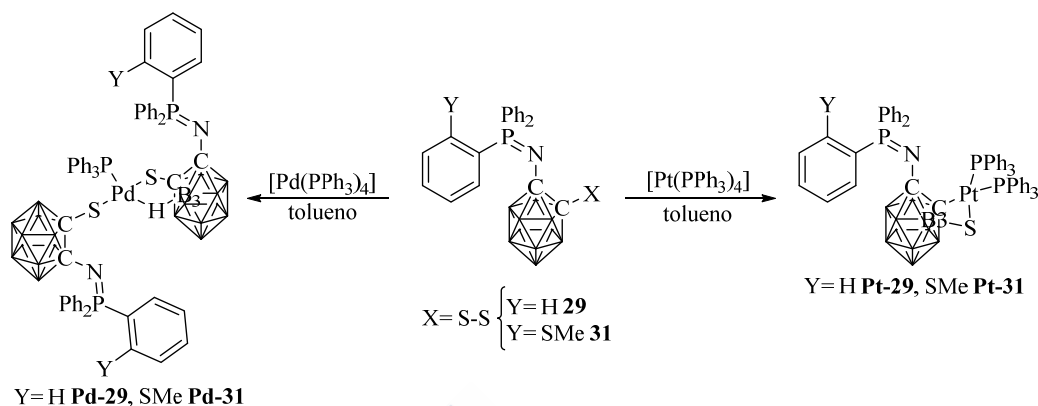
Estos resultados son similares a los observados para los demás complejos de estaño sintetizados en este trabajo. Así, debido a la menor electrofilia del grupo trimetilestaño, todos sus derivados presentan estructuras tetraédricas en las que el átomo metálico no interacciona apreciablemente con el nitrógeno dador, ya sea de un grupo base de Schiff (**Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13**), benzotiazol (**Sn-16**) o iminofosforano (**Sn-26**). Por otra parte, en el caso de los derivados del fragmento clorodimetilestaño, más electrófilo, se aprecia una mayor interacción Sn...N, que en el caso de los derivados base de Schiff (**Sn-11b**) y benzotiazol (**Sn-16b**) podría considerarse como un enlace covalente débil, mientras que en el caso del derivado iminofosforano (**Sn-26b**) sólo puede considerarse como una interacción intramolecular fuerte. La naturaleza del fragmento metálico juega, por tanto, un papel fundamental en la interacción con el átomo de nitrógeno.

### 7.1.2 Complejos derivados de los iminofosforanos disulfuro **29** y **31** (**Pd-29**, **Pd-31**, **Pt-29**, **Pt-31**, **Pd29-dppe** y **Pd-29-dppm**).

Los iminofosforanos disulfuro **29** y **31** se han utilizado para obtener complejos de paladio y platino por reacción con precursores de los metales en estados de oxidación cero,  $[M(PPh_3)_4]$  ( $M=Pd, Pt$ ). Estas reacciones de adición oxidante demostraron dar buenos resultados con los derivados base de Schiff disulfuro **12** y diselenuro **14**, por lo que se proyectaron con los disulfuros iminofosforano **29** y **31** a modo de comparación. Al igual que en aquellos casos, el interés de realizar estas reacciones está en analizar cómo los productos iniciales de la adición oxidante pueden evolucionar. Las evoluciones de los bis(tiolatos) generados en la primera etapa dependerán, como ya se ha visto, de si el átomo dador de nitrógeno del grupo iminofosforano es capaz de coordinar al átomo metálico o no.

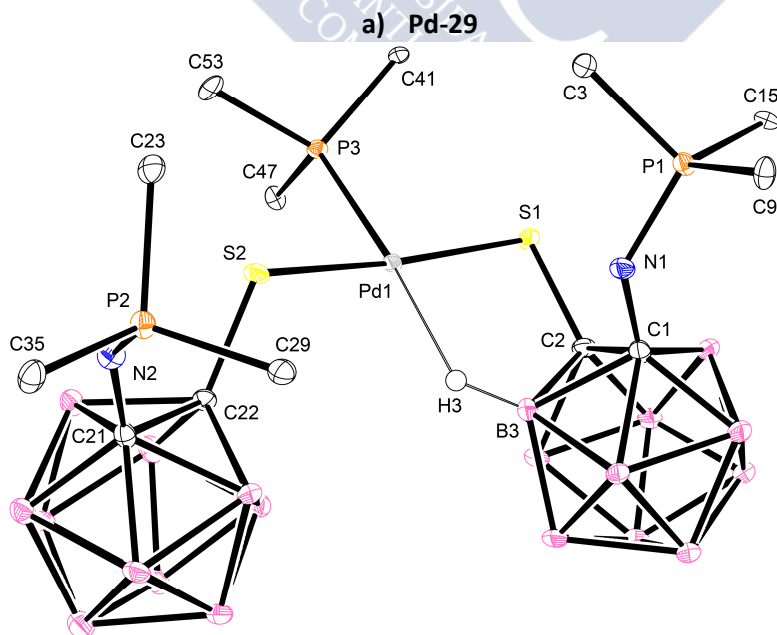
Las reacciones de los iminofosforanos disulfuro **29** y **31** con los precursores  $[M(PPh_3)_4]$ ,  $M=Pd, Pt$ , se recogen en el esquema 7.2. Todas las reacciones se llevaron a cabo en tolueno seco a temperatura ambiente, excepto en el caso de **Pt-31**, para el que fue necesario calentar ligeramente a unos 45 °C durante 3 h. Hay que destacar que también se llevaron a cabo las reacciones, en las mismas condiciones, utilizando el iminofosforano trisulfuro **30**. En estos casos, se obtuvieron los mismos productos **Pd-**

**29** y **Pt-29**, obtenidos a partir del disulfuro análogo **29**, con lo que se comprobó que los precursores trisulfuro y disulfuro presentan la misma reactividad en estos procesos.



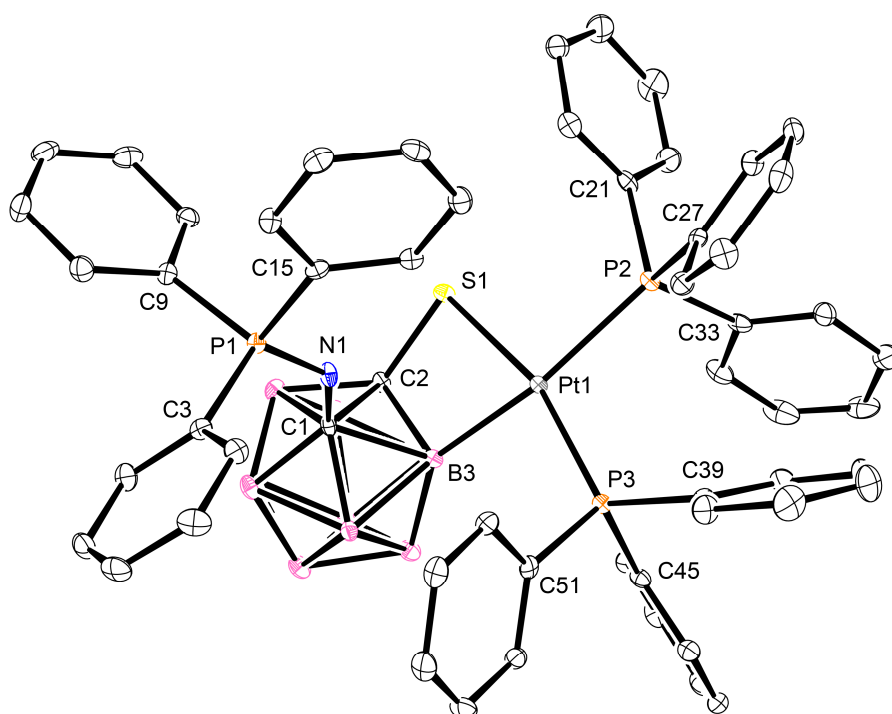
**Esquema 7.2.** Síntesis de los compuestos **Pd-29**, **Pd-31**, **Pt-29** y **Pt-31**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Una vez obtenidos y purificados, los cuatro complejos **Pd-29**, **Pd-31**, **Pt-29** y **Pt-31** fueron caracterizados mediante análisis elemental y las técnicas espectroscópicas habituales (IR, RMN, masas). Además, en el caso de los complejos **Pd-29**, **Pt-29** y **Pt-31**, fue posible estudiar sus estructuras cristalinas por difracción de rayos X, lo que fue fundamental para su caracterización de forma inequívoca. Las estructuras de estos compuestos se muestran de forma simplificada en el esquema 7.2 anterior, mientras que la figura 7.3 muestra vistas de las estructuras cristalinas de **Pd-29**, **Pt-29** y **Pt-31**.

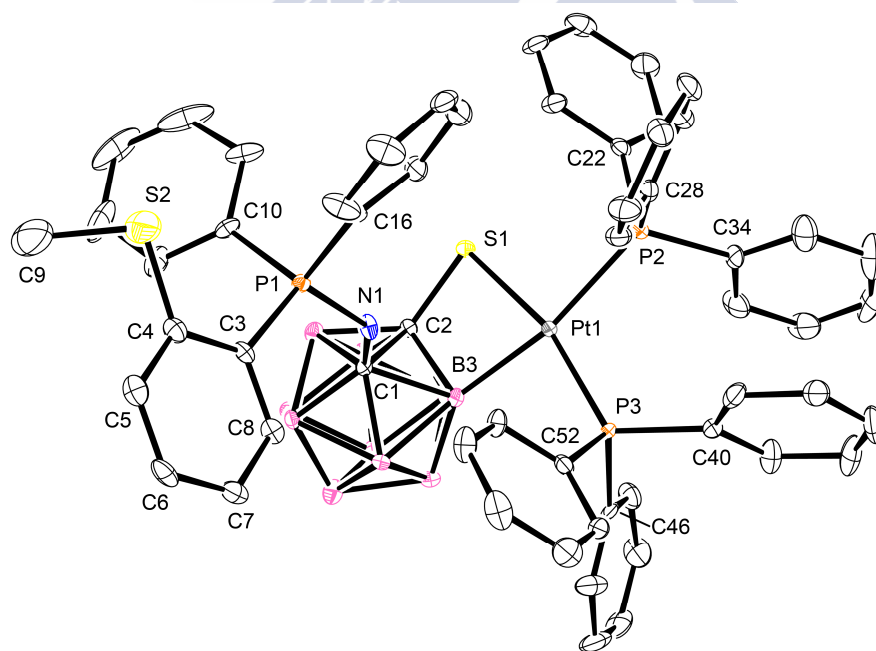


**Figura 7.3.** Estructuras cristalinas de **Pd-29**, **Pt-29** y **Pt-31**. (continúa)

**b) Pt-29**



**c) Pt-31**



**Figura 7.3. (continuación) Estructuras cristalinas de Pd-29, Pt-29 y Pt-31.**

Los análisis muestran que el resultado de la reacción depende del metal utilizado, paladio o platino, ejemplificando la distinta reactividad de ambos metales. Por esta razón, los complejos se presentarán agrupados por metales, para después comparar los productos finales.

En el caso de los complejos de paladio, **Pd-29** y **Pd-31**, el resultado fue totalmente inesperado. Para su caracterización fue fundamental el estudio por difracción de rayos X de monocristales de **Pd-29** obtenidos a partir de una mezcla de diclorometano y metanol. De todas formas, como se verá, los demás análisis también confirman la estructura, y permiten proponer una estructura similar para **Pd-31**, del que no se ha podido realizar su estudio por rayos X. Debido a lo inesperado de la estructura, también se analizaron los cristales obtenidos de la recrystalización de **Pd-29**, usando las mismas técnicas espectroscópicas. La obtención de espectros idénticos a los obtenidos a partir del producto obtenido de la reacción de síntesis, indica que el compuesto no ha evolucionado durante el proceso de recrystalización.

Tal como muestra la estructura simplificada recogida en el esquema 7.2 y la vista de su estructura cristalina (figura 7.3.a, pág. 246), el complejo **Pd-29** consiste en un átomo de paladio(II) coordinado a un ligando trifenilfosfina neutro terminal y a dos fragmentos tiolato, en este caso en posición *trans*. Uno de los fragmentos tiolato se comporta como aniónico monodentado terminal a través de su átomo de azufre y el otro se comporta como aniónico bidentado quelato (S, H) a través de su átomo de azufre y de una interacción pseudoagóstica con un grupo B-H, formando un anillo quelato de cinco miembros.

Los análisis obtenidos para **Pd-29** y **Pd-31** confirman que ambos compuestos presentan la misma estructura anteriormente descrita. Así, la caracterización de los productos (ver sección 7.3.2) muestra tanto la presencia de los ligandos iminofosforano-carborano en su forma *ciso* como del ligando trifenilfosfina en el entorno del átomo de paladio, en proporción 2:1. Además, como se comentó en otras ocasiones, las técnicas de espectroscopia IR y RMN de  $^{31}\text{P}$  nos indican la posible interacción entre el nitrógeno del grupo iminofosforano y el átomo de paladio. Las bandas  $\nu(\text{P}=\text{N})$  ( $1388\text{ cm}^{-1}$  para **Pd-29** y  $1420\text{ cm}^{-1}$  para **Pd-31**) indican que no hay enlace Pd-N, ya que están muy poco desplazadas con respecto a los ligandos libres ( $1389\text{ cm}^{-1}$  para **29** y  $1420\text{ cm}^{-1}$  para **31**). De la misma forma, las señales correspondientes al grupo iminofosforano que se encuentran en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  (10,4 ppm para **Pd-29** y 4,4 ppm para **Pd-31**) están muy poco desplazadas con respecto a las de los ligandos libres (7,4 ppm para **29** y 4,5 ppm para **31**), por lo que también indican que no hay enlace Pd-N.

Es muy interesante destacar que tanto en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  como de  $^{31}\text{P}$  a temperatura ambiente, los grupos trifeniliminofosforano de los compuestos **Pd-29** y **Pd-31** son equivalentes. Esto puede ser debido a que los complejos presenten una estructura tricoordinada en forma de T para el átomo de paladio en disolución, o bien, que la interacción con el hidrógeno del grupo B-H alterne entre ambas cajas de carborano con mayor velocidad que la escala de tiempo del RMN.

En el caso de los complejos de platino, **Pt-29** y **Pt-31**, el resultado de las reacciones son diferentes a los obtenidos con paladio, aunque están relacionados. Los estudios estructurales indican que ambos compuestos son especies mononucleares con un átomo de platino en estado de oxidación +2, en un entorno plano cuadrado. El platino se coordina a dos ligandos neutros trifenilfosfina terminales y al correspondiente ligando iminofosforano-carborano (**29** o **31**), que se comporta como un ligando dianiónico bidentado quelato (S, B). Los ligandos carborano han sufrido procesos de metalación sobre la caja, lo que produce metalaciclos de cuatro miembros. En ambos casos, las estructuras indican que la posición metalada es el boro B3, lo cual era de esperar ya que es la posición más electrófila del clúster. Desafortunadamente, en estos casos el RMN de  $^{11}\text{B}$  no resultó de gran ayuda para confirmar la posición metalada, debido a la pobre definición lograda.

Las estructuras muestran que el átomo de nitrógeno del grupo carborano no está coordinado al átomo metálico, lo cual tiene una gran incidencia en el producto final. La no coordinación del nitrógeno del grupo iminofosforano puede ser comprobada mediante espectroscopia IR, ya que las posiciones a las que aparecen las bandas  $\nu(\text{P}=\text{N})$  ( $1372\text{ cm}^{-1}$  para **Pt-29** y  $1334\text{ cm}^{-1}$  para **Pt-31**), están muy poco desplazadas con respecto a los ligandos libres ( $1389\text{ cm}^{-1}$  para **29** y  $1420\text{ cm}^{-1}$  para **31**). El mismo resultado se observa mediante estudios de RMN de  $^{31}\text{P}$  en disolución, ya que las señales correspondientes al grupo iminofosforano también se encuentran poco desplazadas ( $1,2\text{ ppm}$  para **Pt-29** y  $0,0\text{ ppm}$  para **Pt-31**) con respecto a las de los ligandos libres ( $7,4\text{ ppm}$  para **29** y  $4,5\text{ ppm}$  para **31**).

Tal como se acaba de exponer, el comportamiento de los iminofosforano-carboranos disulfuros **29** y **31** frente al precursor de paladio muestra similitudes y diferencias con respecto al comportamiento frente al precursor de platino. En ninguno de los casos se produce la coordinación del nitrógeno del grupo iminofosforano al átomo metálico, paladio o platino. Este hecho marca una gran diferencia con respecto a los complejos derivados de ligandos base de Schiff **Pd-12** y **Pt-12** (ver figuras 5.3a y 5.3b, página 150). Hay que recordar que en aquellos casos, la adición oxidante del grupo disulfuro del ligando **12** era seguida de la coordinación del nitrógeno del grupo

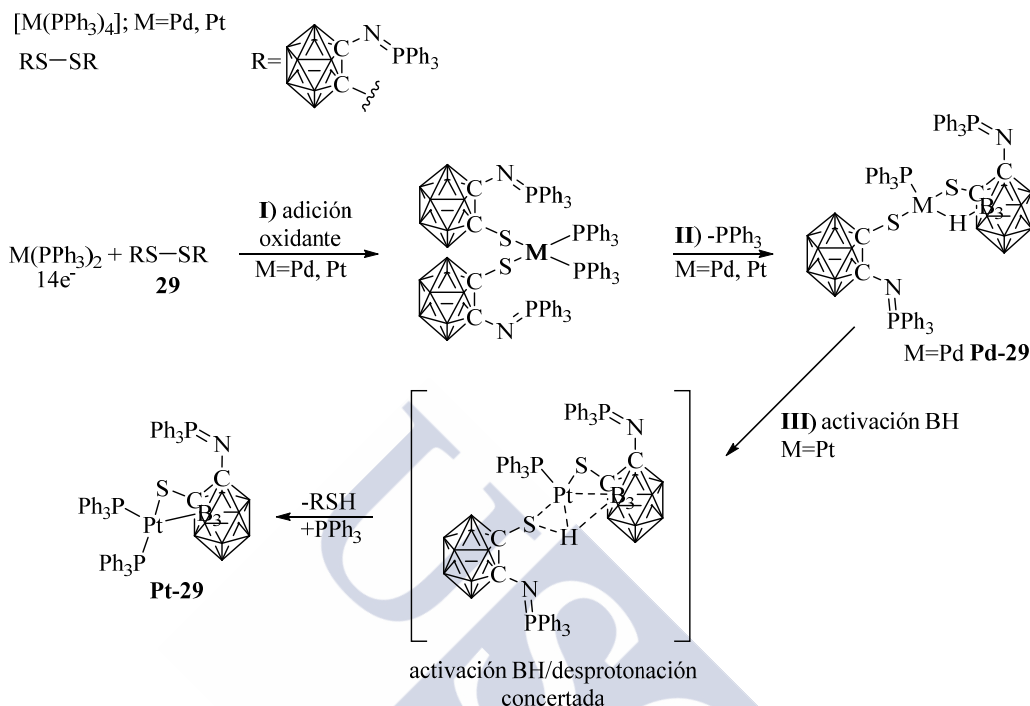
imino, lo que acercaba la caja de carborano al átomo metálico y permitía su metalación, de forma que el ligando imino-carborano se comportaba finalmente como tridentado quelato (B, N, S). De la misma forma, se esperaba que los ligandos tiolato producidos por la adición oxidante de los disulfuros **29** y **31** a los precursores metálicos, evolucionasen coordinando el nitrógeno del grupo iminofosforano, pudiendo quedar estabilizados como bis(quelatos) o bien evolucionar metalando uno de los anillos fenilo del grupo trifeniliminofosforano.

El carácter coordinante del nitrógeno del grupo iminofosforano de los ligandos **29** y **31** es menor, por tanto, que el de la base de Schiff disulfuro **12**, ya que en ese caso sí se produce el enlace M-N tanto con paladio como con platino, lo que favorece a su vez la metalación de la caja, tal como se explicó anteriormente. Este resultado parece indicar que, efectivamente, cuanto más cerca de la caja de carborano se encuentra el nitrógeno dador, mayor es la disminución de su carácter coordinante, debido al efecto electrón-atrayente del carborano, lo que se traduce en una diferente reactividad del ligando.

A pesar de que los ligandos **29** y **31** muestran un comportamiento similar frente a paladio y platino, no mostrando tendencia a coordinar el átomo de nitrógeno, los productos finales dependen del átomo metálico, ejemplificando la distinta reactividad de paladio y platino. El hecho de que el azufre tiolato al que está coordinado el átomo metálico esté sobre uno de los carbonos de la caja de carborano, le permite al metal interactuar de forma intramolecular con grupos B-H de la caja. Tal como se observa a través de las estructuras cristalinas, parece que en el caso de los dos complejos de platino esta interacción resulta en la metalación del boro B3 de la caja de carborano, mientras que en el caso de los complejos de paladio el proceso no se llega a completar y queda retenido en la interacción intramolecular con el grupo B-H. El hecho de que el paladio no complete el proceso de ciclometalación, probablemente sea debido a su menor carácter nucleófilo en comparación con el platino.

Estos resultados guardan similitudes con el obtenido para el complejo **Pt-14**, derivado del diselenuro base de Schiff **14**. En el caso del compuesto **Pt-14** (figura 5.3c, página 150), el nitrógeno del grupo imino no coordinaba al platino una vez realizada la adición oxidante al grupo diselenuro, de forma que el bis(selenolato) obtenido simplemente evolucionaba al derivado termodinámicamente más estable *trans*, que se obtenía como producto final. En ese caso no se producía la metalación de ninguna posición, ya que el compuesto no presenta ningún grupo C-H o B-H con los que el platino pueda interactuar, una vez coordinado al grupo selenolato.

Los datos disponibles, nos permiten proponer una racionalización del proceso de ciclometalación, tal como se recoge en el esquema 7.3.



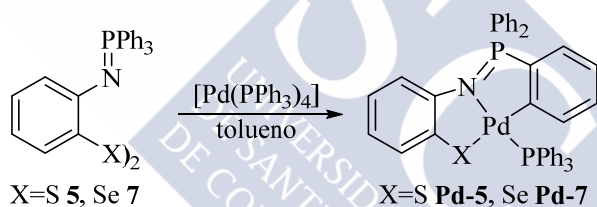
**Esquema 7.3.** Mecanismo propuesto para la formación de los complejos **Pd-29** y **Pt-29**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

En una primera etapa, la especie metálica activa producirá la adición oxidante del grupo disulfuro (esquema 7.3, paso I), probablemente mediante un proceso concertado, lo que da lugar al complejo cinético *cis*-[M<sup>II</sup>(SR)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], M= Pd, Pt. Tras este primer paso, el compuesto puede sufrir la disociación de uno de los ligandos fosfina (paso II), reagrupando los ligandos tiolato para adoptar una disposición en forma de T en la que la cuarta posición de la esfera de coordinación del metal se encuentra ocupada por una interacción con un hidrógeno de un grupo B-H. Este producto es el complejo final obtenido para los derivados de paladio, **Pd-29** y **Pd-31**. Tal como se ha comentado, estas interacciones son el primer paso para la activación del grupo B-H. En el caso de los complejos de paladio el proceso no va más allá de la interacción pseudoagóstica, mientras que en el caso de los complejos de platino, **Pt-29** y **Pt-31**, el mayor carácter nucleófilo del platino le permite completar la metalación, probablemente mediante un proceso concertado de activación B-H en el que se implique el tiolato contiguo, como se indica en el esquema 7.3 (paso III). Tal como se explicó en el mecanismo de metalación propuesto para los ligandos base de Schiff (esquema 5.3, página 152), existen otros mecanismos alternativos para explicar este

último paso, como la posible adición oxidante del grupo B-H seguida de la eliminación reductora del tiol. De todas formas, se ha propuesto el mecanismo concertado de activación ya que no implica cambios en el estado de oxidación del metal. Una vez completado el proceso de ciclometalación, el átomo de platino coordina una fosfina del medio, completando su esfera de coordinación.

### 7.1.2.1 Comparación con ligandos sin carborano.

Tal como hemos visto, los ligandos iminofosforano-carborano no producen la coordinación del átomo de nitrógeno a los átomos metálicos de paladio y platino. Tal como se ha expuesto anteriormente, esto parece ser un efecto del grupo C-carboranilo, que retira carga del átomo dador reduciendo su carácter coordinante. Para comprobar que éste es un efecto del grupo carborano, y ante la falta de datos bibliográficos, nos decidimos a preparar un compuesto similar de paladio, partiendo de los iminofosforanos dicalcogenuro análogos **5** (S-S) y **7** (Se-Se), obtenidos como precursores de ligandos base de Schiff. Estas síntesis se han realizado en las mismas condiciones que las seguidas para la obtención de los derivados **Pd-29** y **Pd-31**, tal como se recoge en el esquema 7.4.

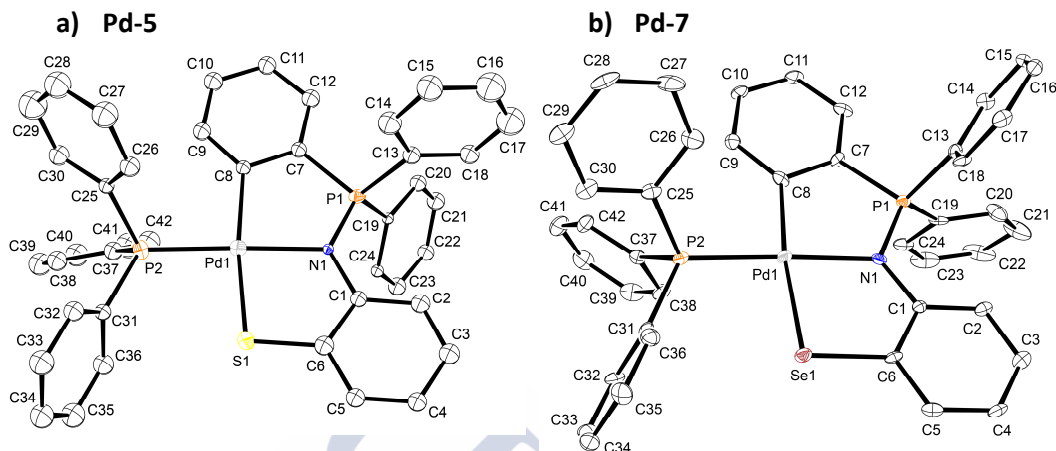


**Esquema 7.4.** Síntesis de los complejos **Pd-5** y **Pd-7**.

Los productos obtenidos, **Pd-5** y **Pd-7**, fueron caracterizados por las técnicas habituales, incluyendo el análisis de sus estructuras cristalinas por difracción de rayos X. Los análisis revelaron que los compuestos finales presentan las estructuras que se muestran de forma simplificada en el esquema 7.4 (ver estructuras cristalinas en figura 7.4). Los espectros de IR de ambos complejos muestran la banda  $\nu(\text{P}=\text{N})$  (1281 y 1277  $\text{cm}^{-1}$  para **Pd-5** y **Pd-7**, respectivamente) ligeramente desplazada (63  $\text{cm}^{-1}$ ) a menores números de onda con respecto a los ligandos libres (1344  $\text{cm}^{-1}$  para **5** y 1340  $\text{cm}^{-1}$  para **7**), lo que demuestra la implicación del nitrógeno del grupo imino en la coordinación al paladio. Este mismo comportamiento se observa en disolución mediante el estudio por espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$ . El gran desapantallamiento que presentan las señales de fósforo del grupo iminofosforano de los complejos (41,4 ppm para **Pd-5** y 40,7 ppm para **Pd-7**) con respecto a los ligandos iminofosforano libres (0,8 ppm para **5** y 0,7 ppm para **7**), demuestra la implicación del nitrógeno en la



coordinación al metal. De la misma forma, los valores encontrados para el grupo trifenilfosfina (37,7 ppm para **Pd-5** y 40,0 ppm para **Pd-7**), muy desapantallados con respecto al ligando libre (-5,34 ppm en  $\text{CDCl}_3$ )<sup>187</sup>, también demuestran la coordinación de este ligando.



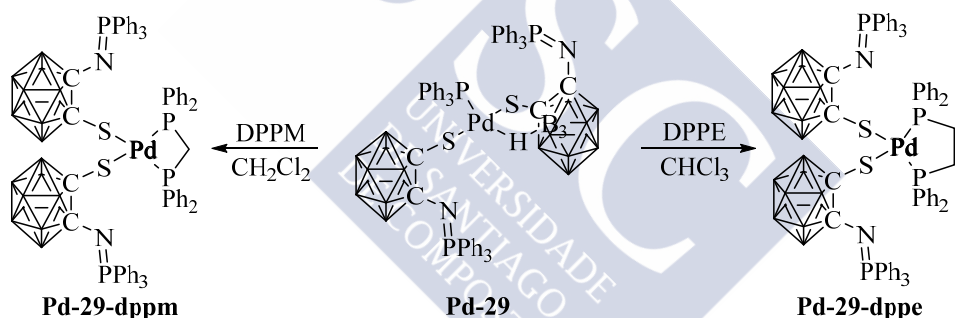
**Figura 7.4.** Estructuras cristalinas de **Pd-5** y **Pd-7**.

Los estudios por difracción de rayos X (ver figura 7.4) confirman la coordinación de los ligandos trifenilfosfina e iminofosforano al metal. Los complejos **Pd-5** y **Pd-7** presentan un átomo de paladio(II) conectado al átomo de fósforo de un ligando neutro trifenilfosfina y a un ligando iminofosforano-calcogenato, derivado del disulfuro **5** o del diselenuro **7**, que actúa como ligando dianiónico tridentado quelato (C, N, E) E= S, Se. Como puede observarse, en estos casos, el átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano sí se coordina al átomo de paladio después de la adición oxidante del grupo dicalcogenuro. Esta coordinación acerca uno de los anillos fenilo del grupo trifeniliminofosforano al metal, lo que acaba resultando en su metalación. El intercambio del grupo carborano por un anillo fenilo tiene, por tanto, una gran importancia en la reactividad del ligando, ya que los complejos análogos derivados de *orto*-carborano **Pd-29** y **Pd-31** no presentan la coordinación del átomo de nitrógeno al paladio, lo que no les permite realizar la metalación. De esta forma, se comprueba que es la unidad *orto*-carborano la que reduce el carácter coordinante del átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano, tal como se había propuesto.

Los complejos obtenidos **Pd-5** y **Pd-7** son estructuralmente muy parecidos a los derivados base de Schiff carborano **Pd-12** y **Pt-12**, presentados en este trabajo (sección 5.1.1.2), con entorno de coordinación (B, N, S, P), y probablemente se hayan formado a través de un mecanismo similar al descrito para aquellos compuestos (esquema 5.3, página 152).

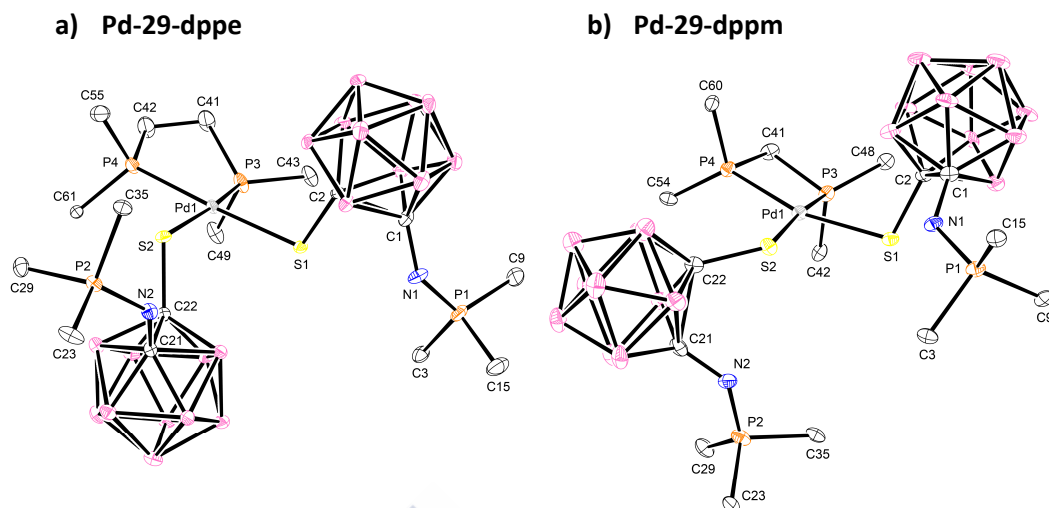
### 7.1.2.2 Intercambio de fosfinas.

Los derivados de paladio **Pd-29** y **Pd-31** presentan una interacción pseudoagóstica Pd...H-B en posición *trans* a un ligando trifenilfosfina, de forma que los dos ligandos tiolato también se disponen en *trans*. Esta es la situación habitual, ya que los bis(tiolatos) de paladio suelen presentar una disposición *trans*<sup>188</sup>. Por otra parte, estos complejos deben aceptar con facilidad la coordinación de ligandos monodentados, reemplazando la posición ocupada por la interacción pseudoagóstica. Por estas razones, se realizaron las reacciones de intercambio frente a difosfinas, para tratar de estudiar si los procesos daban lugar a complejos mononucleares (fosfina quelato) o dinucleares (fosfina puente), y para tratar de estudiar, también, cualquier proceso de evolución que pudieran seguir los ligandos carborano durante el curso de la reacción. En particular, se realizaron las reacciones entre el derivado **Pd-29** y las fosfinas bidentadas dppe [1,2-bis(difenilfosfino)etano], con gran tendencia a dar coordinación quelato, y dppm [1,2-bis(difenilfosfino)metano], con mayor tendencia a dar coordinación puente. Estas reacciones de intercambio se resumen en el esquema 7.5.



**Esquema 7.5.** Síntesis de los compuestos **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Estas reacciones se llevaron a cabo agitando una disolución del complejo **Pd-29** con exceso (2 equivalentes) de la difosfina, bajo atmósfera inerte de argón, para evitar la oxidación de la fosfina entrante. De esta forma, se obtuvieron los derivados **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm**, que fueron caracterizados mediante análisis elemental y las técnicas espectroscópicas habituales (IR, RMN, masas). Además, en estos dos casos fue posible su estudio mediante difracción de rayos X. Todos los análisis demostraron que los complejos de paladio **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm** presentan las estructuras mononucleares que se muestran de forma simplificada en el esquema 7.5. La figura 7.5 muestra vistas de las estructuras cristalinas de los dos compuestos.



**Figura 7.5.** Estructuras cristalinas de **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm**. Los anillos fenilo sobre los átomos de fósforo se han omitido por claridad.

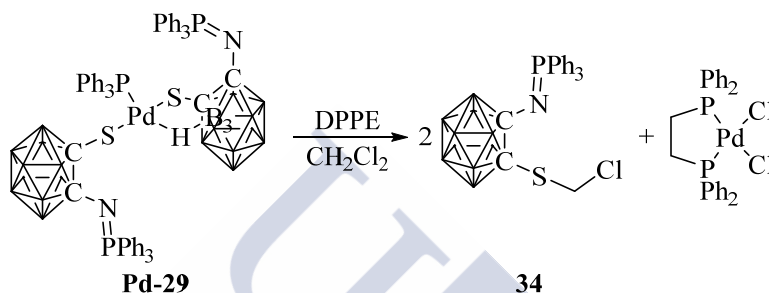
Los dos complejos son especies monómeras, que presentan al átomo de paladio(II) en un entorno plano cuadrado, coordinado a dos ligandos tiolato en posición *cis* que se comportan como aniónicos monodentados terminales y a un ligando neutro difosfina que se comporta como bidentado quelato (P, P).

En ninguno de los dos casos los átomos de nitrógeno de los grupos iminofosforano interaccionan con el átomo de paladio. Al igual que se vio en el caso del complejo precursor **Pd-29**, esto se refleja en sus espectros IR y de RMN de  $^{31}\text{P}$ . Así, los valores de las bandas  $\nu(\text{P}=\text{N})$  encontradas en los espectros IR de **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm** ( $1380\text{ cm}^{-1}$  para **Pd-29-dppe** y  $1377\text{ cm}^{-1}$  para **Pd-29-dppm**) se desplazan muy poco con respecto a la del ligando libre ( $1389\text{ cm}^{-1}$ ). De la misma forma, las señales de RMN de  $^{31}\text{P}$  correspondientes al grupo iminofosforano también se encuentran muy poco desplazadas ( $-0,6\text{ ppm}$  para **Pd-29-dppe** y  $2,6\text{ ppm}$  para **Pd-29-dppm**) con respecto al precursor **29** ( $7,4\text{ ppm}$ ).

Es interesante destacar que las dos reacciones dan lugar a compuestos mononucleares en los que la fosfina se coordina como quelato (P, P), incluso en el caso de la difosfina (dppm), a pesar de dar lugar a un anillo quelato de cuatro miembros. Además, la coordinación quelato fuerza la isomerización a *cis* de los ligandos tiolato, lo que es menos favorable. Por otra parte, los ligandos tiolato-carborano no sufren ninguna evolución, más allá de eliminar la interacción pseudoagóstica.

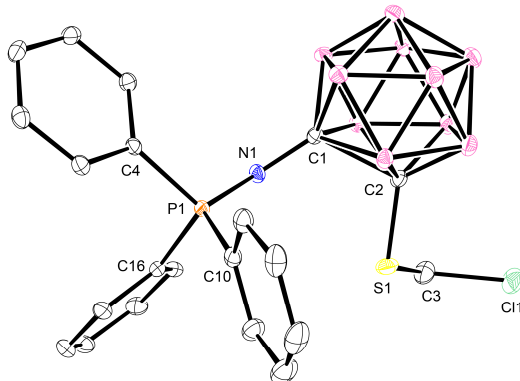
### 7.1.2.3 Reactividad del complejo Pd-29: obtención de 34 y 35.

Durante los experimentos de intercambio de fosfina para la obtención de los derivados **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm**, se obtuvo un resultado inesperado. Tal como se indicó anteriormente, el intercambio del ligando trifenilfosfina de **Pd-29** por la difosfina dppe se consigue con facilidad agitando ambos compuestos en cloroformo, lo que da lugar al complejo **Pd-29-dppe** (ver esquema 7.5). Sin embargo, cuando se realiza el experimento de intercambio en diclorometano, la reacción da lugar al derivado tioéter **34**, tal como se indica en el esquema 7.6.



**Esquema 7.6.** Síntesis del compuesto **34**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

A los pocos minutos del comienzo de la agitación de los reactivos en diclorometano comercial, se observó el cambio de color de la mezcla de reacción de rojo a amarillo, aunque se continuó con la agitación durante 12 h. La purificación de la mezcla de reacción (ver sección 7.2.5) dio lugar al aislamiento del aducto de paladio, dicloro-difenilfosfinoetano-paladio(II),  $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ , y del iminofosforano-carborano **34**, tal como se muestra en el esquema 7.6. Este compuesto fue caracterizado mediante las técnicas habituales, incluyendo su análisis estructural por difracción de rayos X, lo que confirmó que se trataba del tioéter **34** indicado de forma simplificada en el esquema 7.6. Una vista de su estructura cristalina se muestra en la figura 7.6.



**Figura 7.6.** Estructura cristalina de **34**.

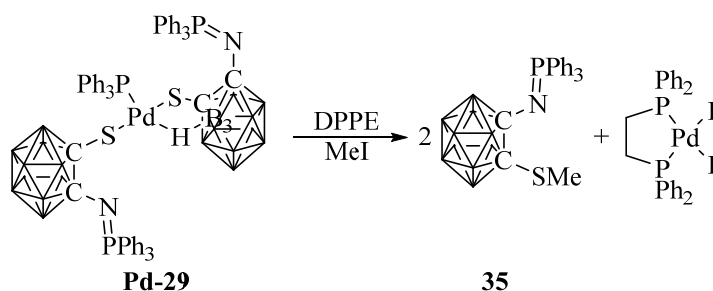
A la vista de los resultados, se observa que el tiolato derivado del disulfuro **29**, coordinado originalmente al átomo de paladio, se ha convertido en un grupo tioéter, conectado a un grupo cloro-metilo. Este producto parece ser el resultado del ataque nucleófilo del grupo tiolato a una molécula de diclorometano.

Hay que destacar que el complejo de partida **Pd-29** es estable indefinidamente en diclorometano, y que el complejo con la difosfina dppm, **Pd-29-dppm**, incluso fue obtenido en este disolvente (ver esquema 7.6), por lo que se puede afirmar que la difosfina dppe juega un papel fundamental en el proceso. De hecho, a pesar de haber conseguido aislar el compuesto **Pd-29-dppe** en cloroformo, se detectaron indicios de que también se produce la reacción de ataque al cloroformo, ya que de la mezcla de reacción cristalizó una fracción muy pequeña de otro compuesto metálico, cuyo análisis por difracción de rayos X reveló que se trataba del complejo catiónico  $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]\text{Cl}_2$ . De todas formas, en este caso no se pudo aislar el fragmento derivado de carborano debido a la poca cantidad producida.

Se ha comprobado además que el complejo que reacciona con diclorometano es el complejo **Pd-29-dppe**, formado en una primera etapa al reemplazar el ligando trifenilfosfina por un ligando dppe. Para ello, simplemente se agitó el complejo **Pd-29-dppe** en diclorometano. La reacción transcurre en menos de una hora a temperatura ambiente, dando lugar a la formación del mismo compuesto **34**.

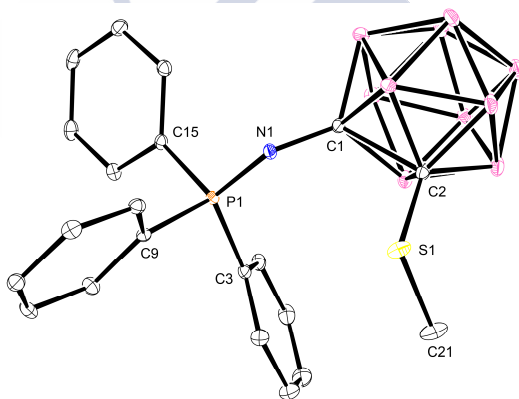
Por otra parte, a pesar de que el compuesto **Pd-29-dppm** se obtuvo en diclorometano, se trató de confirmar que la difosfina dppm no era capaz de promover la reacción. Para ello, se realizó un experimento agitando y calentando a reflujo el complejo **Pd-29-dppm** en diclorometano durante 6 horas. Al no observarse cambio alguno se dejó agitando a temperatura ambiente durante dos días. Tras este tiempo, se comprobó que el complejo **Pd-29-dppm** no había experimentado ningún tipo de cambio, lo que indica que la reacción sólo transcurre partiendo del derivado con dppe, **Pd-29-dppe**.

Tal como se ha comentado, el azufre tiolato produce un ataque nucleófilo sobre el carbono de una molécula de diclorometano, eliminando un cloruro (que se acaba coordinando al metal). A la vista de esta reactividad, se pensó en utilizar otros electrófilos, a modo de comparación. De esta forma, se realizó el experimento de intercambio de trifenilfosfina de **Pd-29** por dppe empleando yoduro de metilo como disolvente de la reacción, tal como se resume en el esquema 7.7.



**Esquema 7.7.** Síntesis del compuesto **35**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

El producto purificado de la reacción, compuesto **35**, fue caracterizado mediante difracción de rayos X (ver estructura cristalina en figura 7.7). El compuesto corresponde al derivado tioéter con un grupo metilo sobre el azufre, tal como se muestra de forma simplificada en el esquema 7.7 anterior. En este caso, teniendo en cuenta la reactividad del compuesto **Pd-29** en diclorometano, el compuesto **35** era el producto esperado de la reacción.



**Figura 7.7.** Estructura cristalina de **35**.

Ambas reacciones demuestran que el tiolato de paladio **Pd-29-dppe** puede ser empleado para la síntesis de tioéteres derivados de carborano por reacción con electrófilos.

La bibliografía recoge varios ejemplos de complejos metálicos que reaccionan con diclorometano. La mayoría de los ejemplos se refieren a reacciones de adición oxidante del enlace C-Cl a metales en estados de oxidación bajos, como rodio<sup>189</sup>, paladio<sup>190</sup> y platino<sup>191</sup>. Se conocen menos casos de ligandos coordinados que produzcan un ataque nucleófilo sobre diclorometano, y todos los ejemplos son resultados inesperados. En particular, la bibliografía recoge ejemplos de otros tiolatos coordinados a átomos de rutenio<sup>192</sup>, cobalto<sup>193</sup>, vanadio<sup>194</sup>, y paladio<sup>195</sup> en los que el

fragmento procedente del diclorometano acaba formando parte del complejo metálico. De ellos, el ejemplo más relevante para nuestra comparación es el del compuesto de paladio  $[\text{Pd}\{\text{PhP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}(\text{PPh}_3)]$  que reacciona con dppe en diclorometano para dar  $[\text{Pd}\{\text{PhP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{Cl}^{195}$ . El fragmento cloro-metilo resultado del ataque de uno de los tiolatos al diclorometano, permanece formando parte del complejo ya que se trata de un ligando tridentado que finalmente queda como bidentado. Los autores proponen el ataque nucleófilo directo del tiolato al diclorometano previa descoordinación del tiolato por desplazamiento por dppe. Éste parece ser el primer ejemplo de un ligando tiolato en un complejo de paladio que ataca a diclorometano. Hay que destacar que en este caso la reacción también se produce por intercambio de ligandos del complejo de paladio de partida por dppe, tal como ocurre en el caso de nuestro compuesto **Pd-29**.

### 7.1.3 Complejos derivados de los fosfino-iminofosforanos **32** y **33** (**Pd-32**, **Pd-32b** y **Pd-33**).

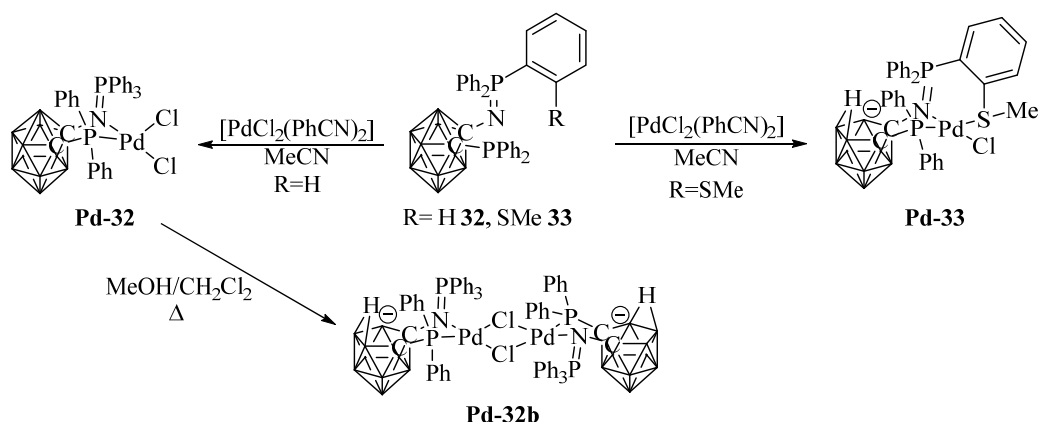
Los iminofosforanos-fosfina **32** y **33** presentan un grupo difenilfosfina sobre el otro carbono de la caja, como se muestra en la figura 7.8.



**Figura 7.8.** Estructura simplificada de los iminofosforanos-fosfina **32** y **33**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

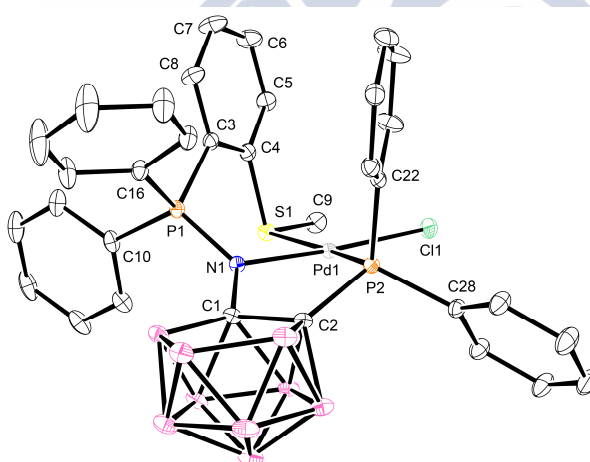
Estos ligandos se sintetizaron para realizar un estudio comparativo de su capacidad coordinante con la de los ligandos imino-fosfina **18**, **20**, **21** y benzotiazol-fosfina **23** (sección 5.1.2). De esta forma, se llevaron a cabo las reacciones con el mismo precursor de paladio,  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ , y en las mismas condiciones (acetonitrilo a temperatura ambiente), tal como se muestra en el esquema 7.8.

La reacción entre el precursor de paladio y los ligandos **32** y **33** produce, en ambos casos, precipitados amarillos en el medio de reacción que fueron aislados por centrifugación (ver sección 7.2.6).



**Esquema 7.8.** Síntesis de los compuestos **Pd-32**, **Pd-32b** y **Pd-33**. Los vértices del clúster no etiquetados equivalen a B-H.

Una vez obtenidos y purificados, los complejos **Pd-32** y **Pd-33** fueron caracterizados mediante las técnicas habituales. En el caso del complejo **Pd-33** fue posible estudiar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (ver estructura en figura 7.9). Todos los análisis realizados indican que estos compuestos **Pd-32** y **Pd-33** presentan las estructuras que se presentan de forma simplificada en el esquema 7.8 anterior.



**Figura 7.9.** Estructura cristalina de **Pd-33**.

En el caso del compuesto **Pd-32**, aunque no fue posible su estudio por difracción de rayos X, el resto de los análisis realizados permiten concluir que se trata del aducto de dicloruro de paladio con el ligando **32** en su forma *closo*, comportándose como heterobidentado quelato (P, N). Este modo de coordinación del ligando se pone de manifiesto a través del desapantallamiento observado para las señales de RMN de  $^{31}\text{P}$ , tanto del grupo  $\text{PPh}_2$  (49,1 ppm) como del grupo iminofosforano (34,1 ppm), con

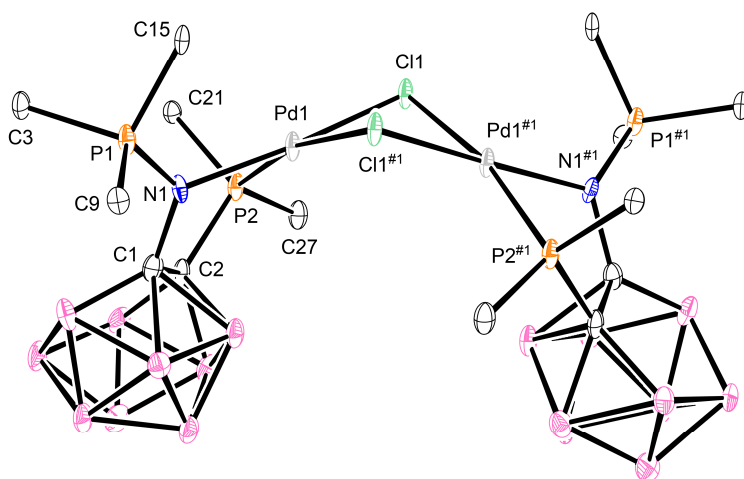


respecto a las señales del ligando libre (-0,7 y 5,6 ppm para  $\text{PPh}_2$  y  $\text{N=PPh}_3$ , respectivamente). Además, el desplazamiento de la banda  $\nu(\text{P=N})$  en el espectro de IR ( $1181\text{ cm}^{-1}$ ) a menor número de onda con respecto al ligando libre ( $1346\text{ cm}^{-1}$ ), también confirma la coordinación del nitrógeno del grupo iminofosforano al paladio en estado sólido. Por su parte, la estructura *closa* del clúster carborano se pone de manifiesto, tanto en estado sólido como en disolución, por la banda  $\nu(\text{B-H})$  de su espectro IR, que se observa como una banda múltiple entre  $2609$  y  $2565\text{ cm}^{-1}$ , en una posición similar al ligando libre ( $2600\text{-}2569\text{ cm}^{-1}$ ), y por el rango de señales observado en el RMN de  $^{11}\text{B}$  (de -1,4 a -14,8 ppm).

En el caso del compuesto **Pd-33**, su estructura cristalina muestra que se trata de un complejo monómero y neutro en el que el átomo de paladio está en un entorno plano-cuadrado, coordinado a un ligando cloro y a los tres átomos dadores (P, N, S) del ligando **33** en su forma *nido*. De esta forma, el ligando iminofosforano-carborano actúa como aniónico (*nido*) tridentado quelato. Además de los datos estructurales obtenidos por difracción de rayos X, otras técnicas apoyan la caracterización de este complejo. Tal como se había explicado en otras ocasiones, la degradación de *closa* a *nido* puede observarse también en el espectro de IR. Así, en el espectro de **Pd-33** se observa la banda  $\nu(\text{B-H})$  a  $2527\text{ cm}^{-1}$ , claramente desplazada a menor número de onda con respecto al ligando libre en su forma *closa* ( $2590\text{-}2566\text{ cm}^{-1}$ ), lo que confirma la degradación del clúster. El desplazamiento de la banda  $\nu(\text{P=N})$  en el espectro de IR ( $1173\text{ cm}^{-1}$ ) a menor número de onda con respecto al ligando libre **33** ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) confirma la coordinación el nitrógeno del grupo iminofosforano al paladio. Desafortunadamente, debido a la muy baja solubilidad del complejo en los disolventes deuterados probados ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{DMSO-d}_6$ ) no fue posible realizar una caracterización exhaustiva del compuesto en disolución. Únicamente fue posible registrar los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observa una señal singlete (ancho) a -2,85 ppm que corresponde al hidrógeno puente de la cara abierta *nido* ( $\text{B-H-B}$ ). La observación de esta señal confirma la degradación del clúster. En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  se observan dos señales, una para el grupo difenilfosfino (76,8 ppm) y otra para el grupo iminofosforano (37,5 ppm). El desapantallamiento de ambas señales con respecto a las del ligando **33** libre (-0,5 y 3,5 ppm para  $\text{PPh}_2$  y  $\text{N=PPh}_3$ , respectivamente) confirma la coordinación de ambos grupos al paladio en disolución.

El complejo **Pd-32** no pudo ser caracterizado por difracción de rayos X. De todas formas, durante los intentos de recristalización de este compuesto, se observó que una disolución del complejo en una mezcla de metanol y diclorometano evolucionaba

con el tiempo de amarillo a naranja. La estructura del producto cristalino naranja obtenido, **Pd-32b**, fue estudiada por difracción de rayos X. Estos estudios revelaron que el compuesto es el dímero de fórmula  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{nido-32-}\kappa^2\text{P,N})]_2$  indicado en el esquema 7.8 anterior (ver estructura cristalina en la figura 7.10). Posteriormente, se realizó el experimento de forma controlada, sometiendo al complejo **Pd-32** a condiciones de reflujo en una mezcla de diclorometano y metanol, observándose que la formación de **Pd-32b** se produce de forma cuantitativa. Una vez obtenido y purificado, el complejo **Pd-32b** fue caracterizado mediante análisis elemental y las técnicas espectroscópicas habituales, confirmando la estructura obtenida por difracción de rayos X.



**Figura 7.10.** Estructura cristalina de **Pd-32b**. Los grupos fenilo sobre los átomos de fósforo se han omitido por claridad.

Los estudios estructurales del compuesto **Pd-32b** muestran que se trata de un dímero con dos átomos de paladio conectados por dos puentes cloro. Cada paladio completa su esfera coordinación plano-cuadrada coordinando al ligando **32** en su forma *nido*, a través de sus dos átomos dadores (P, N), formando un anillo quelato de cinco miembros. Estos resultados obtenidos mediante difracción de rayos X fueron apoyados con otros análisis. La degradación del clúster de *closo* a *nido* se refleja en el desplazamiento de la banda  $\nu(\text{B-H})$  ( $2536\text{ cm}^{-1}$ ) en el espectro de IR a menor número de onda con respecto al complejo *closo* **Pd-32** ( $2609\text{-}2565\text{ cm}^{-1}$ ). Además, la presencia de la banda  $\nu(\text{P=N})$  a  $1173\text{ cm}^{-1}$ , próxima a la del complejo *closo* **Pd-32** ( $1181\text{ cm}^{-1}$ ) y desplazada a menor número de onda que la del ligando libre **32** ( $1346\text{ cm}^{-1}$ ) confirma la coordinación del nitrógeno del grupo iminofosforano al paladio. Desafortunadamente, este complejo también resultó ser muy poco soluble en los disolventes deuterados probados ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{DMSO-d}_6$ ), por lo que no pudo ser

caracterizado de forma exhaustiva en disolución. Al igual que en el caso del complejo **Pd-32**, sólo fue posible registrar los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ). Al igual que para **Pd-33**, se observa una señal singlete a -2,13 ppm, que corresponde al hidrógeno puente de la cara abierta *nido* (B-*H*-B), lo que confirma la degradación. Por otra parte, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  confirma la coordinación de los grupos difenilfosfina e iminofosforano al átomo de paladio en disolución, ya que las dos señales que se observan (74,7 ppm para  $\text{PPh}_2$  y 31,9 ppm para  $\text{N=PPh}_3$ ), están desapantalladas con respecto a las del ligando libre **32** (-0,7 para  $\text{PPh}_2$  y 5,6 ppm para  $\text{N=PPh}_3$ ).

El complejo **Pd-32b** es resultado, por tanto, de la degradación a *nido* del complejo **Pd-32**, que contiene al ligando en su forma *closo* coordinado como bidentado quelato (P, N). Este tipo de degradaciones de *closo* a *nido* se habían observado para los complejos de paladio con los ligandos imino-fosfina **18**, **20**, **21** y para el complejo con el ligando benzotiazol-fosfina **23**. Tal como se había observado en aquellos casos, parece que la coordinación del ligando carborano como ligando bidentado quelato, a través de dos grupos dadores neutros sobre sus carbonos, promueve la degradación de *closo* a *nido*. En este caso, la degradación se produce por ataque de metanol en disolución. El hecho de que se haya podido aislar el derivado sin degradar, **Pd-32**, puede ser debido a que este complejo es completamente insoluble en el acetonitrilo empleado como disolvente de la síntesis, y precipita inmediatamente después de su formación, evitando ser degradado a *nido* por efecto del disolvente. Hay que recordar que en el caso de los complejos de paladio con los ligandos imino-fosfina y benzotiazol-fosfina no fue posible aislar los intermedios en su forma *closo*, ni siquiera realizando las reacciones en medios no nucleófilos, como tolueno, si bien es cierto que la conexión del grupo imino (o benzotiazol) al carbono de la caja de carborano favorece la degradación del clúster de *closo* a *nido*, por lo que el proceso estaba todavía más favorecido.

Una vez que el ligando se ha degradado de la forma *closo* en **Pd-32** al derivado aniónico *nido* en **Pd-32b**, se produce la disociación de un ligando cloro de la esfera de coordinación. Esto deja al paladio con coordinación tres (P, N, Cl), lo que favorece la formación del dímero a través de puentes cloro. El aislamiento de esta estructura apoya la estructura dímera propuesta para el complejo **Pd-23** (sección 5.1.2.2). Ambos ligandos, **23** y **32**, presentan sólo dos átomos dadores en su estructura (P y N), y en ambos procesos se observa la degradación de *closo* a *nido*, por lo que, parece razonable sugerir que presenten una estructura dímera similar.

En el caso del complejo **Pd-33**, se puede suponer que se ha formado a través de un proceso similar. El ligando **33** probablemente se coordinará al átomo de paladio en

primer lugar como ligando neutro bidentado quelato (P, N) bajo su forma *closo*, desplazando a los dos ligandos lábiles benzonitrilo. Este modo de coordinación activa al ligando para sufrir el ataque del disolvente que produce la degradación a *nido*, lo que a su vez, favorece la eliminación de uno de los cloros. Al igual que en el caso del complejo **Pd-32b**, en este punto el átomo de paladio presenta tres posiciones de coordinación (P, N, Cl). Sin embargo, en este caso el paladio se estabiliza con la coordinación del grupo tioéter, favorecida además por efecto quelato, dando lugar a un complejo mononuclear.

Todos estos resultados indican que la funcionalización de la caja del carborano con el grupo difenilfosfina es una forma adecuada de implicar al átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano en la coordinación al átomo de paladio, si bien esta coordinación quelato favorece la evolución a la especie aniónica *nido*.



## 7.2 Síntesis.

### 7.2.1 Complejos de estaño derivados del iminofosforano 26.

#### Sn-26:

La síntesis de **Sn-26** se llevó a cabo a partir de **26** (0,15 g; 0,36 mmol), n-BuLi (0,24 mL; 0,38 mmol; 5 % exceso) y cloruro de trimetil estaño (75 mg; 0,38 mmol; 5 % exceso), siguiendo un proceso similar al descrito para **Sn-9** (sección 5.2.1). El residuo sólido obtenido tras la elaboración se lava con éter etílico (con el fin de arrastrar tanto **26** como cloruro de trimetil estaño que no hubieran reaccionado). El sólido restante se recupera por centrifugación. **Rendimiento:** 62 % (0,13 g), sólido blanco.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,67 (m, 6H, *o*-**PPh<sub>3</sub>**); 7,56 (m, 3H, *p*-**PPh<sub>3</sub>**); 7,46 (m, 6H, *m*-**PPh<sub>3</sub>**); 2,80-1,30 (ma, 10H, **BH**); 0,34 (s, 9H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , satélites de  $\text{Sn } ^2J_{119\text{Sn-H}}=57$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn-H}}=54$  Hz). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 133,0 (d, 6C, *o*-**PPh<sub>3</sub>**,  $^2J_{\text{P-C}}=10$  Hz); 132,1 (d, 3C, *p*-**PPh<sub>3</sub>**,  $^4J_{\text{P-C}}=3$  Hz); 129,5 (d, 3C, **PPh<sub>3</sub>**,  $^1J_{\text{P-C}}=103$  Hz); 128,4 (d, 6C, *m*-**PPh<sub>3</sub>**,  $^3J_{\text{P-C}}=12$  Hz); 100,7 (d, 1C, **C<sub>caja</sub>-N**,  $^2J_{\text{P-C}}=7$  Hz); 78,8 (d, 1C, **C<sub>caja</sub>-Sn**,  $^4J_{\text{P-C}}=14$  Hz); -6,5 ( $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , satélites de  $\text{Sn } ^1J_{119\text{Sn-C}}=376$ ,  $^1J_{117\text{Sn-C}}=359$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -3,9; -8,2; -10,0; -12,3. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 4,6. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3060d, 2916d, 2613f, 2546f  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1483d, 1439f, 1327mf  $\text{v}(\text{P=N})$ , 1190m, 1107f, 1074f, 779m, 715f, 696f, 570m, 544f, 525f, 509f. **MS** (ESI,  $m/z$ ): 583,3 (100 %)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . **AE** (%): C 46,3; H 6,1; N 2,2. Calculado para **C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>B<sub>10</sub>NPSn**: C 47,4; H 5,9; N 2,4.

#### Sn-26b:

La síntesis de **Sn-26b** se llevó a cabo a partir de **26** (0,15 g; 0,36 mmol), n-BuLi (0,24 mL; 0,38 mmol; 5 % exceso) y dicloruro de dimetil estaño (80 mg; 0,38 mmol; 5 % exceso), siguiendo un proceso similar al descrito para **Sn-9** (sección 5.2.1). El residuo sólido obtenido tras la elaboración se lava con éter etílico (con el fin de arrastrar tanto **26** como dicloruro de dimetil estaño que no hubieran reaccionado). El sólido restante se recupera por centrifugación. **Rendimiento:** 50 % (0,11 g), sólido blanco.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,62 (m, 9H, *o,p*-**PPh<sub>3</sub>**); 7,52 (m, 6H, *m*-**PPh<sub>3</sub>**); 3,00-1,10 (ma, 10H, **BH**); 0,77 (s, 9H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ , satélites de  $\text{Sn } ^2J_{119\text{Sn-H}}=67$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn-H}}=64$  Hz). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 132,9 (d, 6C, *o*-**PPh<sub>3</sub>**,  $^2J_{\text{P-C}}=10$  Hz); 132,8 (d, 3C, *p*-**PPh<sub>3</sub>**,  $^4J_{\text{P-C}}=3$  Hz); 128,9 (d, 6C, *m*-**PPh<sub>3</sub>**,  $^3J_{\text{P-C}}=12$  Hz); 127,8 (d, 3C, **PPh<sub>3</sub>**,  $^1J_{\text{P-C}}=103$  Hz); 97,0 (d, 1C, **C<sub>caja</sub>-N**,  $^2J_{\text{P-C}}=5$  Hz); 81,7 (d, 1C, **C<sub>caja</sub>-Sn**,  $^4J_{\text{P-C}}=18$  Hz); 2,3 ( $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -3,7; -7,2; -9,6; -11,7; -12,3. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 11,8. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2608f, 2561f

$\nu(\text{B-H})$ , 1460m, 1438f, 1276mf  $\nu(\text{P=N})$ , 1107mf, 1076f, 783m, 751m, 719f, 695f, 577m, 547m, 525f, 509m. MS (NALDI-TOF,  $m/z$ ): 604,3 (1 %)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; 567,3 (8 %)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ; 420,3 (100 %)  $[\text{M}-\text{SnMe}_2\text{Cl}+\text{H}]^+$ . **AE** (%): C 44,6; H 5,4; N 2,3. Calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{B}_{10}\text{ClNPSn}$ : C 43,8; H 5,2; N 2,3.

## 7.2.2 Complejos de Pd y Pt derivados de los iminofosforanos **29** y **31**.

### **Pd-29:**

En un matraz Schlenk de 50 mL se introducen **29** (100 mg; 0,11 mmol) y  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (136 mg; 0,12 mmol), y se pone en atmósfera inerte de argón. Se añade tolueno seco (20 mL), obteniéndose una disolución anaranjada que se agita durante 24 horas (aunque se observa la aparición de un sólido al cabo de sólo 30 minutos). Al cabo de ese tiempo se separa por centrifugación el sólido formado, se lava con éter etílico y se deja secar al aire. **Rendimiento**: 68 % (96 mg), sólido de color púrpura.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,85 (m, 12H,  $\text{o-N=PPh}_3$ ); 7,58 (m, 6H,  $\text{o-PPh}_3$ ); 7,51 (m, 6H,  $\text{p-N=PPh}_3$ ); 7,42 (m, 3H  $\text{p-PPh}_3$ ); 7,35 (m, 12H,  $\text{m-N=PPh}_3$ ); 7,28 (m, 6H,  $\text{m-PPh}_3$ ); 3,00-1,00 (ma, 20H,  $\text{BH}$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -3,8; -5,2; -7,2; -10,8; -13,7. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 30,0 ( $\text{PPh}_3$ ); 10,4 ( $\text{N=PPh}_3$ ). **IR** (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2577f  $\nu(\text{B-H})$ , 1479m, 1434f, 1388f  $\nu(\text{P=N})$ , 1186d, 1160d, 1108f, 1064m, 1002d, 879d, 746m, 719f, 693f, 613d, 531f. **MS** (ESI,  $m/z$ ): 819,2 (100 %)  $[\text{M}-(\text{I4})_{1/2}-\text{PPh}_3]^+$ . **AE** (%): C 54,9; H 5,0; N 1,9; S 4,5. Calculado para  $\text{C}_{58}\text{H}_{65}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_3\text{S}_2\text{Pd}$ : C 54,9; H 5,2; N 2,2; S 5,0.

**NOTA:** partiendo del iminofosforano trisulfuro **30** (94 mg; 0,10 mmol) y  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (117 mg; 0,11 mmol) se obtiene el mismo complejo **Pd-29**. **Rendimiento**: 58 % (74 mg).

### **Pd-31:**

La reacción se realiza siguiendo el mismo procedimiento que para **Pd-29**, partiendo de **31** (60 mg; 0,06 mmol) y del precursor  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (70 mg; 0,06 mmol), en 20 mL de tolueno seco. **Rendimiento**: 61 % (50 mg), sólido rosáceo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,17 (m, 2H,  $\text{PPh}_2\text{PhSMe}$ ); 7,81 (m, 8H,  $\text{o-PPh}_2\text{PhSMe}$ ); 7,68 (m, 6H,  $\text{o-PPh}_3$ ); 7,49 (m, 15H: 4H  $\text{p-PPh}_2\text{PhSMe}$ , 3H  $\text{p-PPh}_3$ , 6H  $\text{m-PPh}_3$ , 2H  $\text{PPh}_2\text{PhSMe}$ ); 7,40 (m, 10H: 8H  $\text{m-PPh}_2\text{PhSMe}$ , 2H); 7,21 (m, 2H,  $\text{PPh}_2\text{PhSMe}$ ); 2,14 (s, 6H,  $\text{SCH}_3$ ); 3,00-1,00 (ma, 20H,  $\text{BH}$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -5,8; -10,7; -13,6. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 26,6 ( $\text{PPh}_3$ ); 4,4

(N=PPh<sub>2</sub>PhSMe). **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3057d, 2922d, 2575mf v(B-H), 1709d, 1632d, 1576d, 1437f, 1420f v (P=N), 1383f, 1186m, 1109mf, 1068m, 1049m, 986d, 972d, 876m, 743f, 727f, 692f, 656d, 600d, 561m, 530f, 511m. **MS** (ESI, m/z): 864,2 (100 %) [M-(I6)<sub>1/2</sub>-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 50,0; H 4,9; N 2,3; S 10,0. Calculado para **C<sub>60</sub>H<sub>69</sub>B<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Pd**: C 52,9; H 5,1; N 2,1; S 9,4.

#### Pt-29:

Se carga un matraz Schlenk de 50 mL con **29** (100 mg; 0,11 mmol) y el precursor de platino, tetrakis(trifenilfosfina)platino(0), [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (133 mg; 0,11 mmol), y se pone en atmósfera inerte de argón. Se disuelve el contenido del Schlenk en tolueno seco (20 mL) obteniéndose una disolución anaranjada que se agita durante 48 horas a temperatura ambiente, no observándose la obtención de ningún precipitado. Al cabo de ese tiempo, se elimina el disolvente en un rotavapor obteniéndose un residuo aceitoso. El crudo de reacción se trata con éter etílico observándose la aparición de un precipitado que se separa por centrifugación. **Rendimiento**: 28 % (35 mg), sólido amarillo pálido.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,95 (m, 6H); 7,53 (m, 6H); 7,44 (m, 3H); 7,35 (m, 6H); 7,27 (m, 9H); 7,18 (m, 9H); 7,07 (m, 6H); 2,40-1,10 (ma, 9H, **BH**). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 23,9 (sa, 1P, **PPh<sub>3</sub> trans** B3); 11,7 (d, 1P, **PPh<sub>3</sub> cis** B3, <sup>2</sup>J<sub>p-p</sub>=13 Hz; satélites Pt, <sup>1</sup>J<sub>pt-p</sub>=3572 Hz); 1,2 (s, 1P, N=PPh<sub>3</sub>). **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3424d, 3074d, 3055d, 3022d, 3005d, 2956d, 2926d, 2857d, 2568m v(B-H), 1728d, 1480f, 1461f, 1436f, 1372m v(P=N), 1184m, 1159m, 1097f, 1000d, 944d, 926d, 874d, 816d, 743m, 715m, 693f, 619d, 540m, 521m, 505m, 463d. **MS** (ESI, m/z): 1170,4 (100 %) [M+H]<sup>+</sup>; 908,3 (16 %) [M-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. **AE** (%): C 55,3; H 4,7; N 1,1; S 2,6. Calculado para **C<sub>56</sub>H<sub>54</sub>B<sub>10</sub>NP<sub>3</sub>Spt**: C 57,5; H 4,7; N 1,2; S 2,7.

#### Pt-31:

La reacción se realiza siguiendo el mismo procedimiento que para **Pt-29**, partiendo de **31** (40 mg; 0,04 mmol) y del precursor [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (77 mg; 0,06 mmol; exceso), en 40 mL de tolueno seco. En este caso, la mezcla de reacción se agita 14 h a temperatura ambiente, 3 h a 45 °C y 2 h más a temperatura ambiente. La purificación del crudo de reacción se realizó mediante cromatografía en columna (40 % AcOEt en hexano). **Rendimiento**: 40 % (30 mg), sólido amarillo.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,80 (m, 1H); 7,54 (m, 10H); 7,46 (m, 2H); 7,39 (m, 4H); 7,33 (m, 8H); 7,26 (m, 3H, solapado con pico residual CDCl<sub>3</sub>); 7,18 (m, 3H); 7,13 (m, 6H); 7,05 (m, 7H); 2,12 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>); 2,40-1,10 (ma, 9H, **BH**). **RMN de**



$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -5,7; -8,4; -12,3; -15,0. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 24,3 (sa, 1P,  $\text{PPh}_3$  *trans* B3); 11,9 (d, 1P,  $\text{PPh}_3$  *cis* B3,  $^2J_{\text{P-P}}=13$  Hz; satélites Pt,  $^1J_{\text{Pt-P}}=3577$  Hz); 0,0 (s, 1P, N= $\text{PPh}_2\text{PhSMe}$ ). **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3050d, 2961m, 2922m, 2852m, 2569f  $\text{v}(\text{B-H})$ , 1728d, 1573d, 1480d, 1434f, 1334m  $\text{v}(\text{P=N})$ , 1260f, 1095mf, 1026f, 906d, 875d, 798f, 740m, 688f, 539m, 514m. **MS** (MALDI-TOF,  $m/z$ ): 1216,2 (4 %)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; 1203,3 (9 %)  $[\text{M-Me}]^+$ ; 954,1 (100 %)  $[\text{M-PPh}_3]^+$ . **AE** (%): C 54,9; H 4,5; N 1,0; S 5,0. Calculado para  $\text{C}_{57}\text{H}_{56}\text{B}_{10}\text{NP}_3\text{S}_2\text{Pt}$ : C 56,3; H 4,6; N 1,1; S 5,3.

### 7.2.3 Complejos de Pd derivados de los iminofosforanos 5 y 7.

#### Pd-5:

En un matraz Schlenk de 50 mL se introducen el precursor metálico  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (0,15 g; 0,13 mmol) y el ligando **5** (0,10 g; 0,13 mmol), y se ponen bajo atmósfera inerte de argón. A continuación se le añade tolueno seco (20 mL) dando lugar a una disolución de color rojizo que se agita vigorosamente durante 48 h. Una vez transcurrido ese tiempo el resultado es una suspensión amarilla. Se separa por centrifugación el sólido formado en la disolución y se lava con éter etílico (3 x 15 mL). **Rendimiento**: 61 % (60 mg), sólido amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,15 (m, 1H); 7,92 (m, 4H, *o*-N= $\text{PPh}_2$ ); 7,80 (m, 6H, *o*- $\text{PPh}_3$ ); 7,61 (m, 2H, *p*-N= $\text{PPh}_2$ ); 7,53 (m, 5H: 4H *m*-N= $\text{PPh}_2$ , 1H); 7,38 (m, 9H, *m,p*- $\text{PPh}_3$ ); 6,94 (m, 1H); 6,82 (m, 1H); 6,74 (m, 1H); 6,63 (m, 1H); 6,48 (m, 1H); 6,40 (m, 1H). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 41,4; 37,7. **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3047d, 1568d, 1481d, 1464f, 1435f, 1281m  $\text{v}(\text{P=N})$ , 1261m, 1246m, 1184d, 1107f, 1095f, 1068m, 1040m, 1018d, 995m, 815d, 737f, 721f, 692f, 534mf. **MS** (ESI,  $m/z$ ): 752,1 (100 %)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . **AE** (%): C 65,5; H 4,5; N 1,7; S 4,1. Calculado para  $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{NP}_2\text{SPd}$ : C 67,1; H 4,4; N 1,9; S 4,3.

#### Pd-7:

La síntesis de este complejo se llevó a cabo siguiendo un proceso similar al descrito para la obtención de **Pd-5**, partiendo del ligando **7** (100 mg; 0,12 mmol) y del precursor  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (130 mg; 0,12 mmol) en 20 mL de tolueno seco. **Rendimiento**: 93 % (90 mg), sólido castaño.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,16 (m, 1H); 7,92 (m, 4H, *o*-N= $\text{PPh}_2$ ); 7,81 (m, 6H, *o*- $\text{PPh}_3$ ); 7,59 (m, 2H, *p*-N= $\text{PPh}_2$ ); 7,51 (m, 5H: 4H *m*-N= $\text{PPh}_2$ , 1H); 7,37 (m, 9H, *m,p*- $\text{PPh}_3$ ); 6,94 (m, 1H); 6,80 (m, 1H); 6,73 (m, 1H); 6,62 (m, 1H); 6,46 (m, 1H); 6,37 (m, 1H). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 40,7; 40,0. **IR** (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ):



3049d, 1568d, 1481m, 1462f, 1435f, 1277m  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , 1242m, 1184d, 1159d, 1107f, 1047d, 1036m, 1018m, 991m, 812d, 743f, 721f, 692f, 532mf. **MS** (ESI,  $m/z$ ): 800,0 (100 %)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . **AE** (%): C 63,9; H 4,2; N 1,6. Calculado para  $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{NP}_2\text{SePd}$ : C 63,1; H 4,2; N 1,7.

## 7.2.4 Intercambio de fosfina.

### Pd-29-dppe:

En un matraz Schlenk de 50 mL, bajo atmósfera de argón, se disuelven **Pd-29** (18 mg; 0,01 mmol) y dppe (9 mg; 0,02 mmol; exceso) en  $\text{CHCl}_3$  comercial (5 mL) dando lugar a una disolución naranja que se agita durante 1,5 h a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo se elimina el disolvente en un rotavapor, obteniéndose un residuo sólido naranja. Este nuevo sólido resulta ser más soluble que **Pd-29** y se extrae con éter etílico (10 mL). A la disolución de éter se le añade hexano (2 mL) y se deja evaporar lentamente, obteniéndose un sólido cristalino. **Rendimiento**: 70 % (14 mg), sólido cristalino naranja.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,86 (m, 12H,  $o\text{-N}=\text{PPh}_3$ ); 7,59 (m, 8H,  $o\text{-PPh}_2$ ); 7,46 (m, 10H: 4H  $p\text{-PPh}_2$  + 6H  $p\text{-N}=\text{PPh}_3$ ); 7,36 (m, 20H: 12H  $m\text{-N}=\text{PPh}_3$  + 8H  $m\text{-PPh}_2$ ); 2,36 (da, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^2J_{1\text{H}-31\text{P}}=20$  Hz); 2,80-0,90 (ma, 20H, BH). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -6,8; -11,1; -15,6. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 50,8 ( $\text{PPh}_2$ ); -0,6 ( $\text{N}=\text{PPh}_3$ ). **IR** (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3053d, 2956m, 2920mf, 2850f, 2555f  $\nu(\text{B-H})$ , 1665d, 1434f, 1377f  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , 1260m, 1104f, 876d, 801d, 743m, 715m, 689f, 522m. **MS** (MALDI-TOF,  $m/z$ ): 954,2 (100 %)  $[\text{M}-(\text{29})_{1/2}]^+$ . **AE** (%): C 56,0; H 5,5; N 1,9; S 4,1. Calculado para  $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_2\text{Pd}$ : C 56,4; H 5,3; N 2,0; S 4,6.

### Pd-29-dppm:

Se realizó la síntesis de la misma forma que para **Pd-29-dppe**, partiendo de **29** (18 mg; 0,01 mmol) y de dppm (9 mg; 0,02 mmol; exceso), en 5 mL de diclorometano comercial como disolvente. **Rendimiento**: 71 % (14 mg), sólido naranja.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 7,97 (m, 12H,  $o\text{-N}=\text{PPh}_3$ ); 7,67 (m, 8H,  $o\text{-PPh}_2$ ); 7,46 (m, 10H: 6H  $p\text{-N}=\text{PPh}_3$  + 4H  $p\text{-PPh}_2$ ); 7,34 (m, 20H: 12H  $m\text{-N}=\text{PPh}_3$  + 8H  $m\text{-PPh}_2$ ); 4,11 (t, 2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ,  $^2J_{1\text{H}-31\text{P}}=10$  Hz); 2,80-0,70 (ma, 20H, BH). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -7,1; -11,1; -15,2. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 2,6 ( $\text{N}=\text{PPh}_3$ ); -45,4 ( $\text{PPh}_2$ ). **IR** (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3053d, 2970d, 2866d, 2567f, 2533f  $\nu(\text{B-H})$ , 1482d, 1435f, 1380mf  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , 1186d, 1106f, 1069m, 1027d, 998m, 977d, 880d, 717m, 690f, 560d, 538d, 523m, 498m. **MS** (MALDI-TOF,  $m/z$ ): 940,1 (100 %)  $[\text{M}$ -

( $29$ )<sub>1/2</sub>]<sup>+</sup>. AE (%): C 55,7; H 5,4; N 1,8; S 4,3. Calculado para  $C_{65}H_{72}B_{20}N_2P_4S_2Pd$ : C 56,1; H 5,2; N 2,0; S 4,6.

## 7.2.5 Reactividad del complejo Pd-29.

### 34:

En un matraz Schlenk de 50 mL, bajo atmósfera de argón, se disuelven **Pd-29** (14 mg; 0,01 mmol) y dppe (7 mg; 0,02 mmol; exceso) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comercial (5 mL) dando lugar a una disolución naranja. En 30 minutos se observa un cambio en la coloración de la mezcla de reacción, volviéndose amarilla. Tras 12 horas de agitación, se elimina el disolvente en un rotavapor y se purifica el crudo obtenido por cromatografía en columna (AcOEt/hexano, 2:8). **Rendimiento:** 82 % (9 mg), sólido blanco.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,81 (m, 6H, *o*-N=PPh<sub>3</sub>); 7,59 (m, 3H, *p*-N=PPh<sub>3</sub>); 7,50 (m, 6H, *m*-N=PPh<sub>3</sub>); 4,74 (s, 2H, SCH<sub>2</sub>Cl); 3,00-0,80 (ma, 10H, BH). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 133,1 (d, 6C, *o*-N=PPh<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>=10 Hz); 132,7 (d, 3C, *p*-N=PPh<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub>=3 Hz); 128,7 (d, 6C, *m*-N=PPh<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>=13 Hz); 128,5 (d, 3C, N=PPh<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>=104 Hz); 114,9 (C<sub>caja</sub>-N); 89,9 (C<sub>caja</sub>-S); 49,6 (SCH<sub>2</sub>Cl). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -6,0; -10,8; -11,8; -14,4. **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,1. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3053d, 3010d, 2953d, 2921m, 2860d, 2798d, 2573f v(B-H), 1587d, 1483d, 1434f, 1380mf v(P=N), 1229d, 1184m, 1107f, 1051m, 998m, 885d, 811d, 743m, 718f, 690mf, 524f, 502m, 483m. **MS** (EI, m/z): 499,1 (24 %) [M-H]<sup>+</sup>; 464,2 (6 %) [M-Cl]<sup>+</sup>; 451,2 (14 %) [M-CH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>; 419,2 (100 %) [M-SCH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>; 262,0 (57 %) [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 183,0 (78 %) [PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>; 108,0 (43 %) [PPh]<sup>+</sup>. AE (%): C 49,5; H 5,5; N 2,7; S 6,1. Calculado para  $C_{21}H_{27}B_{10}ClNPS$ : C 50,4; H 5,4; N 2,8; S 6,4.

### 35:

Se sintetizó de la misma forma que **34**, agitando **Pd-29** (25 mg; 0,02 mmol) en yoduro de metilo. La purificación del crudo de reacción se realizó también mediante cromatografía en columna (AcOEt/hexano, 2:8). **Rendimiento:** 76 % (14 mg), sólido blanco.

**RMN de <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 7,82 (m, 6H, *o*-N=PPh<sub>3</sub>); 7,59 (m, 3H, *p*-N=PPh<sub>3</sub>); 7,49 (m, 6H, *m*-N=PPh<sub>3</sub>); 2,21 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>); 3,00-1,00 (ma, 10H, BH). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 133,1 (d, 6C, *o*-N=PPh<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>=10 Hz); 132,5 (d, 3C, *p*-N=PPh<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub>=3 Hz); 128,9 (d, 3C, N=PPh<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>=103 Hz); 128,6 (d, 6C, *m*-N=PPh<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>=13 Hz); 114,0 (C<sub>caja</sub>-N); 93,1 (C<sub>caja</sub>-S); 19,0 (SCH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): -5,8; -10,9; -13,8. **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ en ppm): 5,6. **IR** (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3057d, 2958d, 2924m, 2852d, 2565mf v(B-H), 1728d, 1484d, 1434m, 1391mf

$\nu(\text{P}=\text{N})$ , 1309m, 1291m, 1261d, 1054d, 1028d, 977d, 887d, 798d, 745d, 718m, 694m, 523m, 501m. **MS** (EI, m/z): 465,3 (99 %)  $[\text{M}]^+$ ; 450,3 (26 %)  $[\text{M}-\text{Me}]^+$ ; 418,3 (97 %)  $[\text{M}-\text{SMe}]^+$ ; 262,1 (47 %)  $[\text{PPh}_3]^+$ ; 183,1 (100 %)  $[\text{PPh}_2-\text{H}]^+$ . **AE** (%): C 53,8; H 6,2; N 2,8; S 6,5. Calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{NPS}$ : C 54,2; H 6,1; N 3,0; S 6,9.

## 7.2.6 Complejos de Pd con las fosfinas **32** y **33**.

### **Pd-32:**

En un matraz Schlenk de 50 mL se introduce **32** (100 mg; 0,17 mmol) y el precursor  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (63 mg; 0,16 mmol) y se pone bajo atmósfera inerte de argón. Se le añade acetonitrilo seco (20 mL) dando lugar a una suspensión (sólido blanco **32** en suspensión en una disolución de color amarillo) que se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante 18 h. Transcurrido ese tiempo, el resultado es un sólido amarillo en suspensión en una disolución amarilla. Se aísla el sólido formado por centrifugación y se lava con éter etílico (para eliminar el exceso de **32**). **Rendimiento**: 90 % (115 mg), sólido amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,32 (m, 4H, *o*- $\text{PPh}_2$ ); 7,84 (sa, 6H, *o*- $\text{N}=\text{PPh}_3$ ); 7,71 (m, 2H, *p*- $\text{PPh}_2$ ); 7,65 (m, 7H: 4H *m*- $\text{PPh}_2$ , 3H *p*- $\text{N}=\text{PPh}_3$ ); 7,51 (sa, 6H, *m*- $\text{N}=\text{PPh}_3$ ); 2,80-0,90 (ma, 10H, *BH*). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): -1,4; -5,2; -8,8; -12,0; -14,8. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm): 49,1 ( $\text{PPh}_2$ ); 34,1 ( $\text{N}=\text{PPh}_3$ ). **IR** (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3077d, 3057d, 2609f, 2589f, 2565mf  $\nu(\text{B}-\text{H})$ , 1482m, 1437f, 1315d, 1181mf  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , 1102mf, 1043d, 998m, 965d, 891d, 751m, 718f, 688mf, 644m, 600m, 565m, 501f, 480m. **MS** (MALDI, m/z): 745,2 (100 %)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . **AE** (%): C 47,7; H 4,3; N 1,7. Calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Pd}$ : C 49,2; H 4,5; N 1,8.

### **Pd-33:**

En un matraz Schlenk de 50 mL se introduce  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (59 mg; 0,15 mmol) y **33** (100 mg; 0,15 mmol). Se disuelve el contenido del Schlenk en acetonitrilo seco (20 mL) dando lugar a una disolución de color amarilla que se agita vigorosamente durante 18 horas a temperatura ambiente, dando lugar a una suspensión. Se separa por centrifugación el sólido formado, lavando con éter etílico (3 x 20 mL). **Rendimiento**: 83 % (100 mg), sólido amarillo.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  en ppm): 8,50-7,00 (ma, aromáticos); -2,85 (sa, *B-H-B*). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  en ppm): 76,8 ( $\text{PPh}_2$ ); 37,5 ( $\text{N}=\text{PPh}_2\text{PhSMe}$ ). **IR** (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3060d, 2951m, 2922m, 2854m, 2527mf  $\nu(\text{B}-\text{H})$ , 1573d, 1482d, 1435f, 1312d, 1173m  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1102f, 1051m, 998d, 964d, 835d, 742m, 724m, 689m, 519m, 477d. **MS** (ESI, m/z): 780,2 (17 %)  $[\text{M}]^+$ ; 744,2 (28 %)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ;

667,3 (59 %)  $[M-Cl-Ph]^+$ ; 381,3 (100 %)  $[PtPPh_2]^+$ . **AE** (%): C 49,7; H 5,0; N 1,7; S 3,8. Calculado para  $C_{33}H_{37}B_9ClNP_2SPd$ : C 50,8; H 4,8; N 1,8; S 4,1.

#### **Pd-32b:**

Se disuelve el compuesto **Pd-32** (50 mg; 0,06 mmol) en una mezcla de metanol/diclorometano (1:1, 10 mL) y se refluje durante 4 horas. Se observa un cambio de color de la disolución de amarillo a naranja y la aparición de un sólido naranja en suspensión. El sólido se aisló por centrifugación. **Rendimiento:** 98 % (46 mg), sólido naranja.

**RMN de  $^1H$**  (500 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm): 8,50-7,00 (ma, aromáticos); -2,13 (sa, B-*H*-B). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (202 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  en ppm): 74,7 ( $PPh_2$ ); 31,9 ( $N=PPh_3$ ). **IR** (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3055d, 2536mf  $\nu(B-H)$ , 1587d, 1482d, 1435f, 1312md, 1162m  $\nu(P=N)$ , 1102f, 1044m, 998m, 834d, 743m, 717m, 687f, 592d, 562d, 505m, 474d. **MS** (MALDI,  $m/z$ ): 1434,4 (3 %)  $[M-Cl]^+$ ; 734,2 (100 %)  $[M_{1/2}]^+$ . **AE** (%): C 52,1; H 4,9; N 1,9. Calculado para  $C_{64}H_{70}B_{18}Cl_2N_2P_4Pd_2$ : C 52,3; H 4,8; N 1,9.



## 7.3 Caracterización.

### 7.3.1 Caracterización de los complejos de estaño Sn-26 y Sn-26b.

La caracterización de los complejos **Sn-26** y **Sn-26b** se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido (RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$ , espectroscopia IR, espectrometría de masas y análisis elemental). En ambos casos fue posible estudiar su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Los datos analíticos obtenidos mediante análisis elemental (AE) para los complejos de estaño concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas (tabla 7.1).

compuesto	%C	%H	%N
<b>Sn-26</b> [ $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{B}_{10}\text{NPSn}$ ]	46,3 (47,4)	6,1 (5,9)	2,2 (2,4)
<b>Sn-26b</b> [ $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{B}_{10}\text{ClNPSn}$ ]	44,6 (43,8)	5,4 (5,2)	2,3 (2,3)

**Tabla 7.1.** Datos de análisis elemental para los complejos **Sn-26** y **Sn-26b**.

En los espectros de IR de estos compuestos, son especialmente informativas las bandas  $\nu(\text{B-H})$  y las bandas  $\nu(\text{P=N})$ , cuyos valores se resumen en la tabla 7.2. Las bandas correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ , aparecen a  $2613$  y  $2546\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, como una banda múltiple. Los valores están en el rango habitual de los compuestos *closo*, indicando que se mantiene la integridad del clúster durante las reacciones. La banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace P=N del grupo iminofosforano,  $\nu(\text{P=N})$ , puede utilizarse para obtener información acerca de la coordinación de este grupo al átomo metálico a través del nitrógeno. La implicación del nitrógeno en la coordinación al metal produce una disminución del orden de enlace P=N (debilitamiento del enlace), lo que hace que la banda  $\nu(\text{P=N})$  se desplace a números de onda menores. Se esperaría un desplazamiento mayor, cuanto más fuerte sea la interacción entre el nitrógeno y el átomo metálico. Aunque no hay antecedentes bibliográficos de complejos metálicos de iminofosforanos derivados de carborano, sí los hay de complejos metálicos con iminofosforanos orgánicos (aunque no con estaño), en los que se observa un desplazamiento de la banda  $\nu(\text{P=N})$  a menores números de onda con respecto a la de los ligandos libres por efecto de la coordinación del átomo de nitrógeno al átomo metálico<sup>196</sup>. En este caso, esta banda aparece a  $1327\text{ cm}^{-1}$  para **Sn-26** y  $1276\text{ cm}^{-1}$  para **Sn-26b**, observándose un ligero desplazamiento a menor número de onda con respecto a la del ligando libre **26** ( $1393\text{ cm}^{-1}$ ). La diferencia en el desplazamiento de esta banda ( $-66\text{ cm}^{-1}$  para **Sn-26** y  $-117\text{ cm}^{-1}$  para **Sn-26b**) implica un mayor grado de

interacción para el compuesto **Sn-26b**, tal como se confirmó por difracción de rayos X (ver más adelante, sección 7.3.1.1).

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )	B-H	P=N
<b>Sn-26</b>	2613-2546	1327
<b>Sn-26b</b>	2608-2561	1276

**Tabla 7.2.** Selección de bandas de IR para los complejos **Sn-26** y **Sn-26b**.

Los espectros de masas han sido realizados mediante la técnica ESI de ion positivo de baja resolución para **Sn-26** y mediante la técnica MALDI-TOF de ion positivo de baja resolución para **Sn-26b**. En ambos casos se observa el pico correspondiente al ion pseudomolecular,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , tal como se recoge en la tabla 7.3. El espectro de **Sn-26b** muestra además las señales debidas a sus fragmentos, como la pérdida del átomo de cloro,  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , o la pérdida del fragmento clorodimetilestaño,  $[\text{M}-\text{SnMe}_2\text{Cl}]^+$ , es decir, el pico correspondiente al ligando de partida, que es además el pico base del espectro.

masas	$[\text{M}+\text{H}]^+$	otros
<b>Sn-26</b>	583,3 (100 %)	-
<b>Sn-26b</b>	604,3 (1 %)	567,3 (8 %) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 420,3 (100 %) $[\text{M}-\text{SnMe}_2\text{Cl}]^+$

**Tabla 7.3.** Datos de espectrometría de masas para **Sn-26** y **Sn-26b**.

Estos compuestos también fueron analizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{31}\text{P}$ .

Los datos de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  se resumen en la tabla 7.4. Tal como se había comentado para los complejos de estaño **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-11b**, **Sn-13**, **Sn-16** y **Sn-16b**, la espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  es una herramienta de gran utilidad para la determinación de la geometría en disolución de los complejos de estaño que presentan grupos  $\text{Me}_3\text{Sn}$  y  $\text{Me}_2\text{SnX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>160</sup>, puesto que existe una relación entre las constantes de acoplamiento escalar ( $J$ ) de los núcleos de  $^{117}\text{Sn}$  y  $^{119}\text{Sn}$  con el núcleo de  $^1\text{H}$  de los grupos metilo y el número de coordinación del átomo de estaño en disolución. Como puede observarse en la tabla 7.4, las constantes de acoplamiento H-Sn,  $^2J(\text{H-Sn})$ , para **Sn-26** son de 54 ( $^{117}\text{Sn}$ ) y 57 ( $^{119}\text{Sn}$ ) Hz. Estos valores coinciden con los encontrados para los derivados de trimetilestaño, **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13** y **Sn-16**, indicando que el estaño se encuentra tetracoordinado con una geometría tetraédrica en disolución. Sin embargo, las constantes de acoplamiento H-Sn,  $^2J(\text{H-Sn})$ , para **Sn-26b** son de 64 ( $^{117}\text{Sn}$ ) y 67 ( $^{119}\text{Sn}$ ) Hz. Estos valores se encuentran a medio camino entre los observados para complejos tetraédricos como **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-13**, **Sn-16** y **Sn-26** (54 y 57 Hz) y los observados para complejos con geometría bipiramidal trigonal

como **Sn-11b** y **Sn-16b** (70 y 72 Hz). Esto indica que en disolución existe una interacción intramolecular bastante fuerte entre el nitrógeno y el estaño pero que no llega a tener la fuerza del enlace Sn-N encontrado en otros derivados de clorodimetilestaño. En este caso, la geometría está en transición de tetraédrica a bipirámide trigonal.

<sup>1</sup> H RMN	<i>o</i> -PPh <sub>n</sub>	<i>p</i> -PPh <sub>n</sub>	<i>m</i> -PPh <sub>n</sub>	B-H	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> J <sub>1H-117Sn</sub> , <sup>2</sup> J <sub>1H-119Sn</sub> )
<b>Sn-26</b>	7,67	7,56	7,46	2,80-1,30	0,34 (54, 57)
<b>Sn-26b</b>	7,62	7,62	7,52	3,00-1,10	0,77 (64, 67)

**Tabla 7.4.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H para los complejos **Sn-26** y **Sn-26b**.

Las demás señales debidas a los ligandos no son muy informativas, más allá de confirmar la presencia del ligando en el complejo. Así, las señales de los protones del grupo iminofosforano aparecen en la zona aromática como tres multipletes de intensidades 6:3:6 para los protones en *orto*, *para* y *meta* (de campo bajo a campo alto) al átomo de fósforo. Las señales correspondientes a los protones de los grupos B-H aparecen como multipletes anchos a campo alto, entre 3,00 y 1,10 ppm.

Las señales de los espectros de RMN de <sup>13</sup>C de los compuestos **Sn-26** y **Sn-26b** se encuentran en la tabla 7.5. Las señales correspondientes a los carbonos de los anillos fenilo del grupo iminofosforano aparecen a campo bajo, entre 133,0 y 128,4 ppm, como dobletes debido a su acoplamiento con el núcleo de <sup>31</sup>P. Tanto los desplazamientos observados para estas señales, como los valores de las constantes de acoplamiento J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C), son casi idénticos a los observados para los iminofosforanos orgánicos **2-8** sintetizados en este trabajo, lo que indica que la presencia del grupo carborano no influye en la resonancia de estos fenilos. Además, estos datos son concordantes con los descritos en la bibliografía para los derivados trifeniliminofosforano de metil- y fenil-carborano<sup>129</sup>.

Tal como se vio en el caso del complejo de estaño **Sn-11**, derivado del ligando base de Schiff **11**, la espectroscopia de RMN de <sup>13</sup>C también puede ser empleada para determinar la geometría en disolución del complejo de estaño obtenido, estudiando la constante de acoplamiento del núcleo <sup>119</sup>Sn con el núcleo de <sup>13</sup>C de los metilos conectados al estaño, <sup>1</sup>J(C-Sn). En estos casos, sólo ha sido posible observar esta constante de acoplamiento para el complejo **Sn-26**, debido a la baja sensibilidad y escasa abundancia del núcleo <sup>13</sup>C. Así, esta <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) tiene un valor de 393 Hz, que coincide con el valor observado para el complejo **Sn-16**. Este valor sugiere un entorno tetraédrico para el átomo de estaño en disolución, como ya se había comentado en la caracterización por RMN de <sup>1</sup>H.



<sup>13</sup> C RMN	<i>o</i> -PPh <sub>3</sub> ( <sup>2</sup> J/Hz)	<i>p</i> -PPh <sub>3</sub> ( <sup>4</sup> J/Hz)	PPh <sub>3</sub> ( <sup>1</sup> J/Hz)	<i>m</i> -PPh <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> J/Hz)	C <sub>caja</sub> -N ( <sup>2</sup> J/Hz)	C <sub>caja</sub> -Sn ( <sup>4</sup> J/Hz)	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>
<b>Sn-26</b>	133,0 (10)	132,1 (3)	129,5 (103)	128,4 (12)	100,7 (7)	78,8 (14)	-6,5
<b>Sn-26b</b>	132,9 (10)	132,8 (3)	127,8 (103)	128,9 (12)	97,0 (5)	81,7 (18)	2,3

**Tabla 7.5.** Datos de RMN de <sup>13</sup>C para los complejos **Sn-26** y **Sn-26b**.

Con respecto al fragmento carborano, la señal del carbono de la caja conectado al grupo iminofosforano aparece como un doblete, debido al acoplamiento con el núcleo de fósforo, a 100,7 ppm para **Sn-26** y 97,0 ppm para **Sn-26b**. Estos valores son próximos a los observados para los derivados trifeniliminofosforano de metil- (101.6 ppm) y fenil-carborano (108,9 ppm) descritos en la bibliografía<sup>129</sup>. La señal del carbono conectado al átomo de estaño aparece también como un doblete, a 78,8 ppm para **Sn-26** y 81,7 ppm para **Sn-26b**. Estos valores están desplazados a campo bajo con respecto a las señales de los carbonos C(caja)-Sn de los complejos con ligandos base de Schiff **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-11b** y **Sn-13**, entre 65,2 y 67,8 ppm, y de los complejos con ligandos benzotiazol **Sn-16** y **Sn-16b**, de 70,4 y 69,9 ppm respectivamente.

En los espectros de RMN de <sup>11</sup>B de los compuestos **Sn-26** y **Sn-26b** se observan cuatro y cinco señales, respectivamente, entre -3,7 y -12,3 ppm (tabla 7.6). Estos desplazamientos se encuentran en el rango correspondiente a compuestos *closo*-carborano, lo que indica que el clúster no se ha degradado durante la reacción, tal como se había sugerido mediante espectroscopia IR.

<sup>11</sup> B RMN	señales (ppm)
<b>Sn-26</b>	-3,9; -8,2; -10,0; -12,3
<b>Sn-26b</b>	-3,7; -7,2; -9,6; -11,7; -12,3

**Tabla 7.6.** Datos de RMN de <sup>11</sup>B para los complejos **Sn-26** y **Sn-26b**.

En los espectros de RMN de <sup>31</sup>P se observa una única señal correspondiente al fósforo del grupo iminofosforano. Esta señal aparece a 4,6 ppm para **Sn-26** y a 11,8 ppm para **Sn-26b**. La posición de esta señal con respecto a la del precursor **26** (3,1 ppm) se puede relacionar con la interacción Sn...N. Así, en el caso del derivado de trimetilestaño **Sn-26** esta señal prácticamente no se desplaza, lo que sugiere que el nitrógeno del grupo iminofosforano no se implica en la coordinación al metal. En el caso de **Sn-26b** se observa un desplazamiento a campo bajo de más de 8 ppm. Los antecedentes bibliográficos de complejos metálicos con iminofosforanos orgánicos (aunque no con estaño), indican que se observa un desapantallamiento de la señal de fósforo con respecto a la de los ligandos libres por efecto de la coordinación del átomo de nitrógeno al átomo metálico. Este desapantallamiento depende de varios factores



como la naturaleza del metal y su modo de coordinación en el complejo final, observándose desplazamientos desde unos 30 a unos 60 ppm<sup>136,196</sup>. En el caso del compuesto **Sn-26b**, el desplazamiento de sólo 8 ppm indica que se trata de una interacción intramolecular y no de un enlace covalente, como se había sugerido a la vista de los datos de RMN de <sup>1</sup>H.

### 7.3.1.1 Descripción de las estructuras cristalinas Sn-26 y Sn-26b.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los complejos de estaño con ligandos iminofosforano derivados de carborano **Sn-26** y **Sn-26b**, cuyas estructuras se discutirán de forma conjunta. Los monocristales se obtuvieron de disoluciones de los compuestos en mezclas de éter dietílico y hexano.

Las figuras 7.2a y 7.2b (página 243) muestran respectivamente perspectivas de los compuestos **Sn-26** y **Sn-26b** con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 7.7 y una selección de distancias y ángulos de enlace se encuentra recogida en las tablas 7.8-7.10. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S81-S84, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

	Sn-26	Sn-26b
Fórmula empírica	C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> B <sub>10</sub> NPSn	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> B <sub>10</sub> ClNPSn
Masa molecular (g/mol)	581,26	602,69
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2(1)/c	Pbca
a (Å)	10,4900(5)	19,0871(12)
b (Å)	18,7975(7)	14,1331(10)
c (Å)	14,3317(7)	20,4385(14)
α (°)	90	90
β (°)	98,918(3)	90
γ (°)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2791,8(2)	5513,5(6)
Z	4	8
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,987	1,096
Tamaño del cristal (mm)	0,27x0,13x0,12	0,40x0,35x0,17
Refl. recogidas/únicas	63363/8574 [R(int)=0,0397]	51522/8320 [R(int)=0,0408]
Datos / restr. / parámetros	8574/0/328	8320/0/327
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,021	1,014
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0266; wR <sup>2</sup> =0,0592	R1=0,0253; wR <sup>2</sup> =0,0554
Índices R (todos los datos)	R1=0,0412; wR <sup>2</sup> =0,0651	R1=0,0353; wR <sup>2</sup> =0,0590

**Tabla 7.7.** Datos cristalográficos para **Sn-26** y **Sn-26b**.

	Sn-C <sub>caja</sub>	Sn-Me		Sn-Cl	Sn-N*
Sn-26	2,1893(16)	2,1296(19); 2,1199(18); 2,1342(19)		---	[3,3458(14)]
Sn-26b	2,1629(15)	2,1206(18); 2,1134(16)		2,3884(4)	[2,9240(13)]
	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	Rango C-B	Rango B-B	P=N	C <sub>caja</sub> -N
Sn-26	1,701(2)	1,695(3)-1,746(3)	1,765(3)-1,793(3)	1,5755(15)	1,387(2)
Sn-26b	1,677(2)	1,697(2)-1,744(2)	1,760(2)-1,789(3)	1,5918(14)	1,4020(19)

**Tabla 7.8.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Sn-26** y **Sn-26b**.

	C <sub>caja</sub> -Sn-Me	Me-Sn-Me	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -Sn	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -N	C <sub>caja</sub> -N-P	Torsión*
<b>Sn-26</b>	108,13(7) 110,49(6) 101,59(7)	115,03(8) 111,30(8) 109,46(8)	118,01(10)	113,38(13)	129,82(12)	142,42(13)
<b>Sn-26b</b>	114,22(6) 114,64(6)	123,00(7)	110,34(12)	110,34(12)	127,23(11)	142,56(12)

**Tabla 7.9.** Selección de ángulos (°) de enlace para **Sn-26** y **Sn-26b**. \*Torsión=[C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>-N-P].

	C <sub>caja</sub> -Sn-N*	N-Sn-Me*	Cl-Sn-Me	Cl-Sn-C <sub>caja</sub>	Cl-Sn-N*
<b>Sn-26b</b>	[57,39(5)]	[92,26(6); 90,30(5)]	101,76(6); 100,02(5)	96,62(4)	[153,91(3)]

**Tabla 7.10.** Otra selección de ángulos (°) de enlace para **Sn-26b**. \*Valores entre corchetes corresponden a interacciones débiles.

Los derivados organoestánicos **Sn-26** y **Sn-26b** presentan el iminofosforano derivado de carborano **26** funcionalizado respectivamente con grupos trimetilestaño (**Sn-26**) y clorodimetilestaño (**Sn-26b**) sobre el otro carbono de la caja. Como se verá con detalle a continuación, los parámetros estructurales indican que la geometría de los dos complejos debe describirse como tetraédrica distorsionada, con una interacción intramolecular extra con el átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano.

El grado de interacción estaño-nitrógeno puede estimarse a través de las distancias Sn...N: 3,3458(14) Å para **Sn-26** y 2,9240(13) Å para **Sn-26b**. Estos valores son demasiado largos para considerarlos valores de enlace covalente. Sin embargo, son menores que la suma de los radios de van der Waals de los átomos implicados (3,81 Å) lo que indica que se establecen interacciones intramoleculares. Los valores de las distancias indican que la interacción en el caso del compuesto **Sn-26b** es considerablemente más fuerte que en el caso de **Sn-26**. Este resultado es el esperado, ya que la presencia de átomos electronegativos sobre el estaño favorece la interacción con átomos dadores<sup>159b</sup>. Sin embargo, la distancia Sn-N en el derivado de clorodimetilestaño **Sn-26b**, 2,9240(13) Å, es mayor que la encontrada en el único derivado carborano que recoge la bibliografía con trimetilestaño, (2-piridil-carboranil)Me<sub>3</sub>Sn (2,862 Å)<sup>159c</sup>. La razón es meramente geométrica, ya que en el caso de nuestro compuesto **Sn-26b** la rigidez del grupo carborano impide que el nitrógeno iminofosforano se aproxime más al átomo de estaño. Además, su coordinación

produciría un anillo quelato de cuatro miembros, con un enlace quelato muy bajo [C2-Sn1-N1: 57,39(5)°].

Al igual que se describió en el caso de los complejos de estaño derivados de ligandos carborano base de Schiff (ver sección 5.3.1.1.1), existen otra serie de parámetros estructurales que reflejan el grado de interacción Sn...N. En primer lugar se puede analizar la orientación del átomo de nitrógeno con respecto al átomo de estaño. La interacción máxima se dará cuando el ángulo de torsión  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-N-P$  sea próximo a 180°, ya que es la orientación en la que el átomo de nitrógeno “apunta” al átomo metálico. Sorprendentemente, a pesar de que el grado de interacción Sn-N es muy diferente en ambos compuestos, los valores para este ángulo de torsión son casi idénticos, 142,42(13)° y 142,56(12), ambos alejados del valor de interacción máxima, 180°. Sin embargo, el ángulo  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-N$  muestra cómo en el caso del compuesto con el cloro coordinado al estaño (**Sn-26b**) el átomo de nitrógeno se acerca al metal, 110,34(12)°, mientras que en el derivado de trimetilestano (**Sn-26**) el nitrógeno está más retirado, 113,38(13)°.

La geometría de los compuestos **Sn-26** y **Sn-26b** debe describirse como tetraédrica distorsionada, si bien la interacción con el nitrógeno produce distorsiones. Una mayor interacción produce la transición de la geometría tetraédrica a una geometría pirámide de base triangular (bipirámide trigonal si se cuenta la interacción con el nitrógeno). Así, en el complejo **Sn-26** el plano ecuatorial lo ocuparían el carbono de la caja (C2) y los metilos C21 y C22 (ver etiquetas en la figura 7.2a, página 243), mientras que las posiciones axiales las ocuparían el átomo de nitrógeno y el metilo C23. En el caso del complejo **Sn-26b**, el plano ecuatorial lo ocuparían el carbono de la caja (C2) y los metilos C21 y C22 (figura 7.2b, página 243) y las posiciones axiales las ocuparían el átomo de nitrógeno y el cloro. Esta disposición con el átomo electronegativo en *trans* al átomo dador es la misma que se encontró para el complejo **Sn-11b** y la que se encuentra en todos los ejemplos similares recogidos en la bibliografía.<sup>113,114a,159abc</sup>

La geometría tetraédrica regular implica ángulos de enlace de 107,5°, con el átomo metálico separado de los planos de las caras. La geometría de bipirámide trigonal (incluyendo al nitrógeno) implicaría ángulos de 120° entre los átomos de la base y ángulos de 90° entre los átomos de la base y los de las posiciones axiales, mientras que el átomo metálico estaría situado en el plano ecuatorial. El análisis de estas distorsiones, que se indica con detalle a continuación, está de acuerdo con una interacción más fuerte para **Sn-26b** que para **Sn-26**, tal como sugerían los valores de distancias Sn...N.

Al igual que ocurría con los complejos de estaño y los ligandos carborano base de Schiff, las mayores distorsiones con respecto al tetraedro regular se dan entre los dos metilos que ocupan el plano ecuatorial [ $C_{21}-Sn-C_{22}= 115,03(8)^{\circ}$  para **Sn-26** y  $123,00(7)^{\circ}$  para **Sn-26b**]. Estos valores, si bien alejados del valor teórico de  $107,5^{\circ}$  para geometría tetraédrica, se aproximan mucho al valor de  $120^{\circ}$  esperado para bipirámide trigonal por interacción con el nitrógeno. La mayor interacción para **Sn-26b** se refleja en un ángulo mayor. De la misma forma, el ángulo entre el carbono de la caja (C2) y la hipotética posición apical en una geometría bpt (C23 en **Sn-26** y Cl1 en **Sn-26b**) es diferente a los  $107,5^{\circ}$  esperados para geometría Td [ $101,59(7)^{\circ}$  para **Sn-26** y  $96,62(4)^{\circ}$  para **Sn-26b**] pero más próximos al valor de  $90^{\circ}$  esperado para geometría bpt. La suma de los tres ángulos de enlace que corresponderían al hipotético plano ecuatorial en una disposición bpt es  $333,65^{\circ}$  para **Sn-26** y  $351,86^{\circ}$  para **Sn-26b**. La desviación con respecto a  $360^{\circ}$  da una idea de la desviación del estaño del plano ecuatorial. De hecho, el átomo de estaño está a  $0,6499(12)$  Å Ådel plano ecuatorial en **Sn-26** y a  $0,3541(10)$  Å en **Sn-26b**.

Por último, algunos parámetros del ligando carboranil-iminofosforano también reflejan el grado de interacción Sn...N. Estos parámetros son los valores de las distancias  $C_{caja}-C_{caja}$  y  $C_{caja}-N$ . Estos mismos parámetros fueron analizados para los compuestos con bases de Schiff **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-11b** y **Sn-13**. De todas formas, en los casos **Sn-26** y **Sn-26b**, el hecho de que el átomo dador de nitrógeno esté conectado a la caja del carborano hace que los efectos sean mucho más significativos. Hay que destacar que la bibliografía no recoge ningún otro derivado organoestánnico de carborano con un átomo dador extra sobre un carbono de la caja. Tal como se comentó anteriormente los átomos dadores sobre los carbonos de la caja del carborano pueden implicarse en enlaces  $\pi$  con el carbono de la caja, de forma que el enlace  $N-C_{caja}$  se acorta y el enlace  $C_{caja}-C_{caja}$  se alarga, por donación al orbital LUMO ( $\Psi^*$ ) localizado sobre los dos átomos de carbono de la caja. Teniendo en cuenta que los valores para el ligando libre **26** son  $N-C_{caja}= 1,374(3)$  Å y  $C_{caja}-C_{caja}= 1,711(3)$  Å, se observa que la interacción Sn...N en **Sn-26** (trimetilestaño) reduce ligeramente la interacción  $\pi$  entre el nitrógeno y el carbono de la caja, ya que la distancia  $N-C_{caja}$  presenta un valor ligeramente mayor,  $1,387(2)$  Å, y la distancia  $C_{caja}-C_{caja}$  presenta un valor ligeramente menor,  $1,701(2)$  Å. En el caso del compuesto **Sn-26b**, con mayor interacción Sn-N, la distancia  $N-C_{caja}$  aumenta más,  $1,4020(19)$  Å, y la distancia  $C_{caja}-C_{caja}$  se reduce más,  $1,677(2)$ .

El efecto de la interacción Sn-N se refleja también en la distancia del grupo iminofosforano,  $P=N$ , que aumenta desde el valor en el ligando libre **26** de  $1,5706(19)$

Å a 1,5755(15) Å en **Sn-26** y a 1,5918(14) Å en **Sn-26b**, reflejando la interacción creciente. Hay que destacar que los valores de distancias del grupo imino, C=N, en los derivados de estaño con ligandos carborano base de Schiff, **Sn-9**, **Sn-11**, **Sn-11b** y **Sn-13**, se veían mucho menos afectados por las interacciones con el estaño que estos grupos iminofosforano.

Las demás distancias de enlace son las habituales, todas ellas similares a las encontradas en compuestos relacionados. Tal como se comentó para los demás derivados de estaño, las distancias Sn-Me (tabla 7.8) son ligeramente menores para el derivado de trimetilestaño (**Sn-26**) que para el derivado de clorodimetilestaño (**Sn-26b**), como es habitual. Las distancia Sn-C<sub>caja</sub> siguen la misma tendencia, con un valor mayor para **Sn-26**, 2,1893(16) Å, que para **Sn-26b**, 2,1629(15) Å. Por último, la distancia de enlace Sn-Cl en **Sn-26b**, 2,3884(4) Å, es más baja que las encontradas en el compuesto **Sn-11b** [2,4243(11) y 2,4044(11) Å]. Tal como se comentó en ese caso, parece que la distancia Sn-Cl está relacionada con la interacción en *trans* Sn-N<sup>159b</sup>. El valor más bajo encontrado para **Sn-26b** refleja la menor interacción Sn...N con respecto a **Sn-11b**.

### 7.3.2 Caracterización de los compuestos Pd-29, Pd-31, Pd-29-dppe, Pd-29-dppm, Pt-29 y Pt-31.

La caracterización de los complejos de paladio y platino obtenidos con los iminofosforanos carborano funcionalizados con azufre **29** y **31**, se ha realizado empleando las técnicas habituales, tanto en disolución como en estado sólido (RMN de <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B y <sup>31</sup>P, espectroscopia IR, espectrometría de masas y análisis elemental). Además, fue posible el estudio por difracción de rayos X de la estructura cristalina de todos ellos excepto **Pd-31**.

Los datos analíticos obtenidos mediante análisis elemental (AE) para estos complejos se recogen en la tabla 7.11. Todos los datos obtenidos experimentalmente concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas (los valores calculados se muestran entre paréntesis).

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>Pd-31</b> [C <sub>60</sub> H <sub>69</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Pd]	50,0 (52,9)	4,9 (5,1)	2,3 (2,1)	10,0 (9,4)
<b>Pd-29</b> [C <sub>58</sub> H <sub>65</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Pd]	54,9 (54,9)	5,0 (5,2)	1,9 (2,2)	4,3 (5,1)
<b>Pd-29-dppe</b> [C <sub>66</sub> H <sub>74</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Pd]	56,0 (56,4)	5,5 (5,3)	1,9 (2,0)	4,1 (4,6)
<b>Pd-29-dppm</b> [C <sub>65</sub> H <sub>72</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Pd]	55,7 (56,1)	5,4 (5,2)	1,8 (2,0)	4,3 (4,6)
<b>Pt-29</b> [C <sub>56</sub> H <sub>54</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Pt]	55,3 (57,5)	4,7 (4,7)	1,1 (1,2)	2,6 (2,7)
<b>Pt-31</b> [C <sub>57</sub> H <sub>56</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Pt]	54,9 (55,3)	4,5 (4,6)	1,0 (1,1)	5,0 (5,3)

**Tabla 7.11.** Datos de análisis elemental de los complejos derivados de **29** y **31**.

En los espectros IR las bandas  $\nu(\text{B-H})$  y  $\nu(\text{P=N})$  son las que aportan una mayor información. Así, la banda  $\nu(\text{B-H})$  indica la estructura del clúster (*closo* o *nido*) y la banda  $\nu(\text{P=N})$  aporta información sobre la coordinación del nitrógeno del grupo iminofosforano al metal. Tal como se muestra en la tabla 7.12, las bandas  $\nu(\text{B-H})$  aparecen a valores próximos a las de los ligandos libres (2569 y 2575  $\text{cm}^{-1}$  para **29** y **31**, respectivamente), lo que confirma que se mantuvo la estructura *closo* del ligando en todos los casos. Por su parte, las bandas  $\nu(\text{P=N})$  también aparecen a valores similares a los de los ligandos libres (1389 y 1420  $\text{cm}^{-1}$  para **29** y **31**). El que esta banda no se desplace a menores números de onda demuestra que en ninguno de los casos se produjo la coordinación del nitrógeno al átomo metálico.

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )	B-H	P=N
<b>Pd-31</b>	2575	1420
<b>Pd-29</b>	2577	1388
<b>Pd-29-dppe</b>	2555	1377
<b>Pd-29-dppm</b>	2567-2533	1380
<b>Pt-29</b>	2568	1372
<b>Pt-31</b>	2569	1334

**Tabla 7.12.** Selección de bandas IR de los complejos derivados de **29** y **31**.

Se han empleado las técnicas ESI (**Pd-31**, **Pd-29** y **Pt-29**) y MALDI-TOF (**Pd-29-dppe**, **Pd-29-dppm** y **Pt-31**) para la realización de los espectros de masas. Sin embargo, la espectrometría de masas no fue muy informativa en estos casos, ya que sólo se observa el ion pseudomolecular  $[\text{M}+\text{H}]^+$  para los complejos de platino (**Pt-29** y **Pt-31**), tal como se recoge en la tabla 7.13. Para los complejos de paladio, el pico de mayor masa corresponde al fragmento debido a la pérdida de un ligando carborano. Este pico es además el pico base de estos espectros.

masas	$[\text{M}+\text{H}]^+$	otros
<b>Pd-31</b>	-	864,2 (100) $[\text{M}-(\mathbf{31})_{1/2}]^+$
<b>Pd-29</b>	-	819,2 (100) $[\text{M}-(\mathbf{29})_{1/2}]^+$
<b>Pd-29-dppe</b>	-	954,2 (100) $[\text{M}-(\mathbf{29})_{1/2}]^+$
<b>Pd-29-dppm</b>	-	940,1 (100) $[\text{M}-(\mathbf{29})_{1/2}]^+$
<b>Pt-29</b>	1170,4 (100)	-
<b>Pt-31</b>	1216,2 (4)	954,1 (100) $[\text{M}-\text{PPh}_3]^+$

**Tabla 7.13.** Selección de datos de espectrometría de masas de los complejos derivados de los ligandos **29** y **31**.

Estos compuestos también fueron analizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{31}\text{P}$ .

Los datos de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  se resumen en la tabla 7.14. Los espectros de estos compuestos muestran una zona aromática bastante complicada

con gran cantidad de multipletes, debido a la aglomeración de las señales de todos los anillos aromáticos de los grupos iminofosforano y fosfina. Además, en el caso de los complejos derivados del compuesto **31**, la sustitución de uno de los fenilos con un grupo tioéter hace que la zona aromática presente un mayor número de señales, debido a los dos fenilos equivalentes y al sustituido, lo que complica aún más esta zona del espectro. La información más relevante que aportan estos espectros es sobre la simetría del complejo y la equivalencia de los diferentes grupos. Así, en los espectros de **Pd-29** y **Pd-31**, que presentan dos grupos iminofosforano y un grupo trifenilfosfina, se observa la equivalencia de ambos grupos iminofosforano en disolución. Esto puede ser debido a que el complejo presente una estructura tricoordinada para el átomo de paladio en forma de T en disolución, o bien, que la interacción con el hidrógeno del grupo B-H alterne entre ambas cajas de carborano con mayor velocidad que la escala de tiempo del RMN, tal como se había observado en la bibliografía para otros complejos de paladio con fosfinas muy voluminosas<sup>197</sup>.

<sup>1</sup> H RMN	señales (ppm)	otros
<b>Pd-31</b>	8,17 (m, 2H); 7,81 (m, 8H); 7,68 (m, 6H); 7,49 (m, 15H); 7,40 (m, 10H); 7,21 (m, 2H)	2,14 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> )
<b>Pd-29</b>	7,85 (m, 12H); 7,58 (m, 6H); 7,51 (m, 6H); 7,42 (m, 3H); 7,35 (m, 12H); 7,28 (m, 6H)	-
<b>Pd-29-dppe</b>	7,86 (m, 12H); 7,59 (m, 8H); 7,46 (m, 10H); 7,36 (m, 20H)	2,36 (da, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
<b>Pd-29-dppm</b>	7,97 (m, 12H); 7,67 (m, 8H); 7,46 (m, 10H); 7,34 (m, 20H)	4,11 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )
<b>Pt-29</b>	7,95 (m, 6H); 7,53 (m, 6H); 7,44 (m, 3H); 7,35 (m, 6H); 7,27 (m, 9H); 7,18 (m, 9H); 7,07 (m, 6H)	-
<b>Pt-31</b>	7,80 (m, 1H); 7,54 (m, 10H); 7,46 (m, 2H); 7,39 (m, 4H); 7,33 (m, 8H); 7,26 (m, 3H); 7,18 (m, 3H); 7,13 (m, 6H); 7,05 (m, 7H)	2,12 (s, 3H, SCH <sub>3</sub> )

**Tabla 7.14.** Selección de datos de RMN de <sup>1</sup>H de los derivados de **29** y **31**.

En los complejos **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm** se observa que ambos grupos iminofosforano son equivalentes y que ambos grupos PPh<sub>2</sub> de las fosfinas quelatantes también lo son. En el complejo **Pd-29-dppe** se observa además, la señal de los grupos CH<sub>2</sub> del puente etileno de la fosfina como un doblete ancho [<sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P)=20 Hz], debido al acoplamiento con el núcleo de fósforo. Para el complejo **Pd-29-dppm** se observa la señal del grupo CH<sub>2</sub> como un triplete [<sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P)=10 Hz], debido al acoplamiento con los dos núcleos de <sup>31</sup>P equivalentes. Por su parte, los complejos de platino **Pt-29** y **Pt-31** presentan un único ligando iminofosforano-tiolato y dos ligados trifenilfosfina. Ambas trifenilfosfinas se encuentran en una disposición *cis*, estando una en *trans* al azufre y la otra en *trans* al boro metalado. Esto hace que no sean equivalentes y se



observen tres multipletes con intensidades 6:3:6 para cada una de ellas, si bien alguna de las señales se encuentra solapada con otras.

Los derivados del ligando **31**, **Pd-31** y **Pt-31** presentan además, la señal correspondiente al metilo del grupo tioéter, prácticamente en el mismo sitio que el ligando libre (2,14 ppm).

Los datos de espectroscopia de RMN de  $^{11}\text{B}$  de estos compuestos (excepto **Pt-29**) se encuentran recogidos en la tabla 7.15. En estos espectros se observan entre dos y cuatro señales muy anchas en un rango de -5,7 a -15,6 ppm. Éste es el rango habitual para los derivados *closo*-carborano, por lo que estos resultados indican que el clúster no se ha degradado durante las reacciones, tal como se había sugerido mediante espectroscopia IR.

$^{11}\text{B}$ RMN	señales (ppm)
<b>Pd-31</b>	-5,8; -10,7; -13,6
<b>Pd-29</b>	-9,2; -14,5
<b>Pd-29-dppe</b>	-6,8; -11,1; -15,6
<b>Pd-29-dppm</b>	-7,1; -11,1; -15,2
<b>Pt-31</b>	-5,7; -8,4; -12,3; -15,0

**Tabla 7.15.** Datos de RMN de  $^{11}\text{B}$  de los complejos derivados de **29** y **31**.

En los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  se observan las señales correspondientes a los distintos grupos con fósforo de los compuestos. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 7.16. En los espectros de los complejos **Pd-29** y **Pd-31**, que presentan dos grupos iminofosforano y uno trifenilfosfina, se observan sólo dos señales, lo que indica que los grupos iminofosforano son equivalentes, tal como se había explicado en su análisis por RMN de  $^1\text{H}$ . Los complejos **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm** presentan dos ligandos iminofosforano-tiolato en posición *cis* y una fosfina quelatante (dppe o dppm) ocupando las otras dos posiciones. En ambos casos se observan dos señales: una para los dos iminofosforanos, que son equivalentes, y otra para los dos fósforos de la fosfina quelatante, que también son equivalentes. La señal de los iminofosforanos se encuentra ligeramente desplazada a campo alto en ambos casos con respecto al ligando libre **29** (7,4 ppm). Los valores obtenidos para las difosfinas dppe (50,8 ppm) y dppm (-45,4 ppm), muy diferentes entre sí, son los habituales cuando ambos ligandos se comportan como ligandos bidentados quelato en complejos de paladio<sup>198</sup>.

Por su parte, los complejos de platino **Pt-29** y **Pt-31** presentan sólo un ligando iminofosforano-tiolato y dos ligandos trifenilfosfina. En sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  se observan tres señales, una para cada núcleo de  $^{31}\text{P}$  diferente. A campo alto aparece la señal del grupo iminofosforano a 1,2 (**Pt-29**) y 0,0 (**Pt-31**) ppm. Estas señales



aparecen ligeramente desplazadas a campo alto con respecto a los ligandos libres (7,4 ppm para **29** y 4,5 ppm para **31**). A campo más bajo se observa la señal de la trifenilfosfina en posición *cis* al boro metalado. Esta señal aparece como un doblete debido al acoplamiento con el núcleo  $^{31}\text{P}$  de la otra trifenilfosfina [ $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})=13\text{ Hz}$ ]. Además, para esta señal pueden observarse los satélites debidos al acoplamiento con el núcleo de  $^{195}\text{Pt}$  (abundancia 33,8 %;  $I=1/2$ ), [ $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})=3572\text{ Hz}$  para **Pt-29** y 3577 Hz para **Pt-31**]. A campo más bajo, aparece la señal de la trifenilfosfina en posición *trans* al boro metalado (B3). Esta señal aparece ensanchada debido al efecto *trans* del boro, que es cuadrupolar, de forma que no se aprecia el desdoblamiento por acoplamiento con la otra fosfina ni sus satélites de platino. Estas señales anchas para fosfinas en *trans* a grupos dadores de boro ya se habían observado en otros complejos de platino<sup>199</sup>.

$^{31}\text{P}$ RMN	señales (ppm)
<b>Pd-31</b>	26,6 ( $\text{PPh}_3$ ); 4,4 ( $\text{N}=\text{PPh}_2\text{PhSMe}$ )
<b>Pd-29</b>	30,0 ( $\text{PPh}_3$ ); 10,4 ( $\text{N}=\text{PPh}_3$ )
<b>Pd-29-dppe</b>	50,8 ( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ); -0,6 ( $\text{N}=\text{PPh}_3$ )
<b>Pd-29-dppm</b>	2,6 ( $\text{N}=\text{PPh}_3$ ); -45,4 ( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ )
<b>Pt-29</b>	23,9 ( $\text{PPh}_3$ ) <i>trans</i> -B3; 11,7 ( $\text{PPh}_3$ ); 1,2 ( $\text{N}=\text{PPh}_3$ )
<b>Pt-31</b>	24,3 ( $\text{PPh}_3$ ) <i>trans</i> -B3; 11,9 ( $\text{PPh}_3$ ); 0,0 ( $\text{N}=\text{PPh}_3$ )

**Tabla 7.16.** Datos de espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los derivados de **29** y **31**.

### 7.3.2.1 Difracción de rayos X.

Las estructuras cristalinas de los tiolatos derivados de los disulfuros **29** y **31** se discutirán en dos grupos: estructuras con fosfinas monodentadas como coligando, **Pd-29**, **Pt-29** y **Pt-31**; y estructuras con fosfinas bidentadas, **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm**.

#### 7.3.2.1.1 Descripción de las estructuras cristalinas **Pd-29**, **Pt-29** y **Pt-31**.

Las estructuras de los complejos de platino **Pt-29** y **Pt-31** son muy parecidas, mientras que la estructura del derivado de paladio **Pd-29** está relacionada. Por esta razón, las tres estructuras se describirán de forma conjunta. Los monocristales se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en mezclas de diclorometano/hexano (**Pt-29** y **Pt-31**) y diclorometano/metanol (**Pd-29**). Las figuras 7.3a (página 246), 7.3b y 7.3c (página 247) muestran, respectivamente, perspectivas de los compuestos **Pd-29**, **Pt-29** y **Pt-31** con el esquema de numeración empleado. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 7.17.

	<b>Pd-29 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>Pt-29</b>	<b>Pt-31</b>
Fórmula empírica	C <sub>59</sub> H <sub>67</sub> B <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Pd	C <sub>56</sub> H <sub>54</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>3</sub> Spt	C <sub>57</sub> H <sub>56</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Pt
Masa molecular (g/mol)	1354,67	1169,16	1215,24
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	P-1	P21/n	Pna21
a (Å)	12,3514(8)	14,7193(13)	20,8339(8)
b (Å)	14,7100(9)	18,0109(16)	12,4463(5)
c (Å)	20,6311(13)	19,5680(16)	20,9452(8)
α (°)	71,407(2)	90	90
β (°)	87,315(3)	97.773(5)	90
γ (°)	67,325(2)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3265,8(4)	5140,0(8)	5431,2(4)
Z	2	4	4
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,545	2,905	2,789
Tamaño del cristal (mm)	0,35x0,11x0,07	0,13x0,09x0,05	0,20x0,12x0,08
Refl. recogidas/únicas	66475/16189 [R(int)=0,0588]	86346/9374 [R(int)=0,0565]	89458/12442 [R(int)=0,0442]
Datos / restr. / parámetros	16189/0/805	9374/0/649	12442/1/668
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,015	1,026	1,044
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0388 wR <sup>2</sup> =0,0726	R1=0,0260 wR <sup>2</sup> =0,0564	R1=0,0390 wR <sup>2</sup> =0,1017
Índices R (todos los datos)	R1=0,0673 wR <sup>2</sup> =0,0806	R1=0,0397 wR <sup>2</sup> =0,0610	R1=0,0459 wR <sup>2</sup> =0,1049

**Tabla 7.17.** Datos cristalográficos para **Pd-29**, **Pt-29** y **Pt-31**.

Una selección de parámetros de enlace para estos compuestos se encuentra recogida en las tablas 7.18 (distancias de enlace para **Pd-29**), 7.19 (ángulos de enlace para **Pd-29**), 7.20 (distancias de enlace para **Pt-29** y **Pt-31**) y 7.21 (ángulos de enlace para **Pt-29** y **Pt-31**). Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S85-S90, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

Los tres complejos son especies moleculares, monómeras y neutras, en los que el átomo metálico, en estado de oxidación dos, presenta una coordinación plano-cuadrada. En el caso del complejo **Pd-29**, el átomo de paladio se coordina al átomo de fósforo de un ligando neutro trifenilfosfina y a los átomos de azufre de dos ligandos monoaniónicos tiolato-iminofosforano-carborano que ocupan dos posiciones *trans*. La coordinación plano cuadrada se completa con una interacción con el hidrógeno de uno de los grupos B-H unido a los dos carbonos de la caja (boro B3). De esta forma, uno de los ligandos tiolato carborano se comporta como monodentado terminal a través de su azufre tiolato, mientras que el otro se podría considerar como bidentado quelato (S, H), ocupando dos posiciones contiguas y formando un anillo quelato de cinco miembros por coordinación al metal.

Pd-P	Pd-S	Pd-H	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	Rango C-B	Rango B-B	C <sub>caja</sub> -N	C <sub>caja</sub> -S	P=N
2,2307(6)	S1: 2,3118(5)	1,97(2)	1,944(3)	1,674(3)-1,764(3)	1,769(4)-1,798(3)	1,345(3)	1,753(2)	1,5780(18)
	S2: 2,3145(6)		1,814(3)	1,693(3)-1,764(3)	1,762(4)-1,791(4)	1,351(3)	1,776(2)	1,556(2)

**Tabla 7.18.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Pd-29**.

H3-Pd-S1	S1-Pd-P3	P3-Pd-S2	S2-Pd-H3	S1-Pd-S2	H3-Pd-P3	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -N	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -S	C <sub>caja</sub> -N-P	Tors[P-N-C <sub>caja</sub> -B]
90,4(7)	89,77(2)	91,42(2)	89,3(7)	171,73(2)	173,4(7)	116,89(18)	114,28(14)	135,42(15)	B3: 155,57(19)
						115,59(17)	110,95(13)	140,26(18)	B103: 176,84(18)

**Tabla 7.19.** Selección de ángulos (°) de enlace para **Pd-29**.

Pt-B3	Pt-S1	Pt-P2	Pt-P3	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	Rango C-B	Rango B-B	C <sub>caja</sub> -S	C <sub>caja</sub> -N	P=N
<b>Pt-29</b>	2,122(4)	2,3705(9)	2,2542(9)	1,773(5)	1,678(5)-1,806(5)	1,757(5)-1,806(5)	1,787(3)	1,362(4)	1,559(3)
<b>Pt-31</b>	2,132(10)	2,3594(18)	2,243(2)	1,815(11)	1,659(12)-1,805(12)	1,738(14)-1,825(17)	1,774(8)	1,358(11)	1,611(8)

**Tabla 7.20.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Pt-29** y **Pt-31**.

B3-Pt-S1	S1-Pt-P2	P2-Pt-P3	P3-Pt-B3	B3-Pt-P2	S1-Pt-P3	C1 <sub>caja</sub> -C2 <sub>caja</sub> -S	C1 <sub>caja</sub> -N-P	Torsión*	Pt-N**
<b>Pt-29</b>	73,15(11)	93,41(3)	103,03(3)	90,08(11)	163,62(10)	163,22(3)	112,7(2)	135,1(2)	21,7(4) [3,402(3)]
<b>Pt-31</b>	73,8(3)	92,73(8)	102,07(7)	91,4(3)	166,3(3)	165,18(8)	112,6(5)	131,2(6)	25,3(8) [3,318(7)]

**Tabla 7.21.** Selección de ángulos (°) de enlace para **Pt-29** y **Pt-31**.

En los complejos **Pt-29** y **Pt-31** el átomo de platino se coordina a los átomos de fósforo de dos ligandos trifenilfosfina que actúan como ligandos monodentados neutros, y a los átomos de azufre y boro del correspondiente ligando tiolato derivado del iminofosforano carborano disulfuro **29** o **31**. Como puede observarse en las figuras 7.3b y 7.3c (página 247), las estructuras de los dos compuestos **Pt-29** y **Pt-31** son muy similares, observándose que el grupo adicional tioéter presente en el caso de **Pt-31** no tiene ninguna influencia sobre la estructura molecular del compuesto final.

Tal como era de esperar, los complejos de platino **Pt-29** y **Pt-31** presentan una mayor distorsión en sus poliedros de coordinación que el compuesto de paladio **Pd-29**, ya que en los complejos de platino la ciclometalación da lugar a un anillo quelato de cuatro miembros, mientras que la interacción pseudoagóstica en el complejo de paladio produce un anillo quelato de cinco miembros. Los anillos quelato de cuatro miembros que se forman en **Pt-29** y **Pt-31**, dan lugar a ángulos quelato B-Pt-S de valores muy bajos [73,15(11) Å para **Pt-29** y 73,8(3) Å para **Pt-31**], mucho menores que el valor teórico de 90°. Esta distorsión permite acomodar con facilidad a los dos ligandos trifenilfosfina en las otras dos posiciones contiguas. Las fosfinas se separan por repulsión estérica, dando lugar al otro ángulo *cis* más distorsionado con respecto a la geometría plano cuadrada regular [P-Pt-P: 103,03(3)° para **Pt-29** y 102,07(7)° para **Pt-31**]. Esta distorsión se refleja además en los valores de los ángulos *trans*, en ambos casos alejados del valor teórico de 180° [163,62(10)° y 163,22(3)° para **Pt-29** y 166,3(3)° y 165,18(8)° para **Pt-31**]. En cualquier caso, los cuatro átomos dadores (BSP<sub>2</sub>) y el átomo de platino son esencialmente coplanares (rms: 0,0789 Å para **Pt-29** y rms: 0,0206 Å para **Pt-31**). Esto se refleja en las sumas de los valores de los ángulos de enlaces *cis* (359,67° para **Pt-29** y 360,00° para **Pt-31**) coincidentes en ambos casos con el valor teórico de 360° para coordinación plana.

El complejo **Pd-29**, presenta una distorsión menor, ya que en este caso la interacción pseudoagóstica genera un anillo quelato de cinco miembros. El conector entre los átomos dadores del anillo quelato (S, H) es la propia caja del carborano, rígida y con ángulos cercanos a 120°. Así, la coordinación del ligando carborano como bidentado (S, H) da lugar a un anillo quelato plano [Pd1, S1, C2, B3, H3, rms: 0,0630 Å] y produce un ángulo quelato (S1-Pd1-H3) de 90,4(7)°, casi idéntico al valor teórico de 90°. De hecho, en este compuesto **Pd-29** todos los ángulos *cis* son muy próximos al valor teórico de 90°, en el rango 89,3(7)-91,42(2)°. La desviación del átomo metálico con respecto al plano de enlace es, sin embargo, mayor en **Pd-29** (rms: 0,1287 Å) que en los derivados de platino. Esto es debido a que en el caso de **Pd-29** los átomos de azufre en *trans* se arquean hacia fuera del plano [0,1483(53) Å para S1 y 0,1476(51) Å

para S2], mientras que los átomos de fósforo (P3) e hidrógeno (H3) se arquean hacia el otro lado del plano [-0,1293(73) Å para P3 y 0,1485(82) Å para H3]. Así, aunque los ángulos de enlace *cis* son casi de 90°, los ángulos *trans* están un poco más distorsionados: 171,73(2)° para S1-Pd-S2 y 173,4(7)° para H3-Pd-B3, debido a la desviación de los átomos dadores del plano de enlace.

Una cuestión menor, aunque también interesante, es la orientación de los grupos iminofosforano. En el caso del complejo de paladio **Pd-29**, el átomo de nitrógeno de los grupos iminofosforano no se orienta hacia el átomo metálico, sino que se dirige hacia posiciones B-H de la caja. Sin embargo, en el caso de los complejos de platino, **Pt-29** y **Pt-31**, el átomo de nitrógeno de los grupos iminofosforano está en ambos casos orientado hacia el átomo de platino. Esto se refleja en los valores bajos de los ángulos diedros Pt-B3-C1<sub>caja</sub>-N, 21,7(4)° para **Pt-29** y 25,3(8)° para **Pt-31**, ya que valores próximos a 0° maximizan la interacción Pt...N. Esta orientación permite una ligera interacción intramolecular con el átomo metálico aunque muy débil, a juzgar por las distancias de interacción Pt...N, 3,402(3) Å para **Pt-29** y 3,318(7) Å para **Pt-31**. Estos valores están muy lejos de la suma de radios covalentes para estos átomos (1,38 + 0,7= 2,08 Å) pero son inferiores a la suma de sus radios de van der Waals (2,3 + 1,55= 3,85 Å), por lo que se puede considerar que estos átomos establecen una interacción intramolecular débil.

La interacción Pt...N, aunque muy débil, tiene su reflejo en otros parámetros estructurales. El hecho de que el nitrógeno del grupo iminofosforano esté conectado directamente a la caja del carborano hace que pueda implicarse en un enlace  $\pi$  con el carbono de la caja, lo que produce el acortamiento del enlace C<sub>caja</sub>-N y el alargamiento de la distancia C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>, como se comentó en otras ocasiones. Los valores de las distancias C<sub>caja</sub>-N son 1,362(4) Å para **Pt-29** y 1,358(11) Å para **Pt-31**, ambos mayores que los valores encontrados en los disulfuros de partida **29** [1,354(4) y 1,341(4) Å] y **31** [1,352(2) y 1,339(2) Å]. Los pequeños alargamientos con respecto a los valores en los compuestos de partida dan idea de la pequeña fuerza de la interacción Pt...N. En el caso del complejo **Pd-29**, sin interacción Pd...N, los valores de las distancias C<sub>caja</sub>-N, 1,345(3) y 1,351 Å, son casi iguales al precursor **29**.

Los valores de las distancias C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> también muestran esta ligera interacción. Así, los valores para nuestros compuestos [1,773(5) Å para **Pt-29** y 1,815(11) Å para **Pt-31**] son menores que los valores encontrados en los disulfuros de partida [1,889(4) y 1,877(4) Å para **29** y 1,880(2) y 1,877(3) Å para **31**], como reflejo de la competición entre la interacción Pt...N y en enlace  $\pi$  C<sub>caja</sub>-N. El análisis de las distancias C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> como reflejo de la interacción Pt...N parece un poco más tentativo, ya que estamos

comparando las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  entre los disulfuros libres de partida y los tiolatos coordinados al átomo de platino. De todas formas, el análisis de los datos recogidos en la bibliografía indica que el razonamiento es correcto, ya que este cambio de disulfuro carborano a tiolato carborano coordinado a un átomo de platino apenas tiene influencia sobre la distancia  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ . Así, esta distancia en disulfuro de carborano, 1,659 y 1,663 Å<sup>186</sup>, apenas se modifica en [Pt(bipy)(1-S-carborano)<sub>2</sub>], 1,666 y 1,658 Å<sup>200</sup>, y disminuye ligeramente en [Pt(4,7-Ph<sub>2</sub>-phen)(1-s-carborano)<sub>2</sub>], 1,637 y 1,606 Å<sup>201</sup>.

En el caso del complejo **Pd-29**, las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  dependen de si pertenecen al grupo con interacción pseudoagóstica o no. La distancia C-C del clúster sin interacción, 1,814(3) Å, es comparable a las del precursor **29**, aunque ligeramente corta teniendo en cuenta que el compuesto no presenta interacción Pd...N. La otra distancia, sin embargo, es anormalmente larga, 1,944(3) Å, debido al establecimiento de la interacción pseudoagóstica. De hecho, este valor de distancia  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$  es el más alto presentado en este trabajo.

El valor de la distancia Pd...H en nuestro compuesto de estudio, 1,97(2) Å, indica la presencia de una interacción pseudoagóstica<sup>202</sup>. Como se verá, la comparación con otros ejemplos recogidos en la bibliografía indica que la interacción es fuerte.

La base de datos CSD sólo recoge la estructura de tres compuestos con interacción pseudoagóstica Pd-HB<sup>203</sup> y de cuatro con interacción agóstica Pd-HC<sup>197b,204</sup>. De todas formas, los ligandos implicados en las interacciones Pd-HB son diferentes a nuestro grupo *closo*-carborano, ya que implican al ligando aniónico tetrahidrobórato, (BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup> [Pd-H: 1,999 Å]<sup>203a</sup>, a un ligando *nido*-carborano funcionalizado con difenilfosfina [Pd-H: 1,875 Å]<sup>203b</sup>, y a un anión 1-carba-*closo*-dodecaborato [Pd-H: 1,687 Å]<sup>203c</sup>. No se han descrito nunca complejos con una interacción de este tipo, Pd-HB, que impliquen a grupos *closo*-carborano y paladio. Los valores de las distancias Pd-H de los compuestos anteriores son bastante variadas, indicando diferente grado de interacción. La distancia observada en nuestro compuesto **Pd-29**, 1,97(2) Å, es similar a la que presenta el derivado de tetrahidrobórato, y superior a las otras. De todas formas, hay que tener en cuenta que los tres ejemplos anteriores muestran interacciones Pd-HB con ligandos aniónicos, de forma que se esperaría que la fuerza de la interacción fuese mayor que con la caja neutra de nuestro grupo *closo*-carborano.

Los cuatro ejemplos recogidos en la bibliografía con interacciones Pd-HC implican todos ellos a grupos C-H de cadenas alifáticas (terc-butilo, norbornilo) conectados a átomos dadores coordinados al átomo de paladio<sup>197b,204</sup>. En estos casos,

las distancias Pd-H son muy variadas, incluso aunque impliquen la misma interacción. Así, se han descrito tres estructuras de complejos neutros de paladio en las que el átomo metálico interacciona con un grupo C-H de un ligando tri(terc-butil)fosfina coordinado. Las distancias Pd-H son: 2,09 y 2,14 Å<sup>204a</sup>, 2,19 Å<sup>197b</sup> y 2,26 Å<sup>197b</sup>. La distancia encontrada en nuestro compuesto es más similar a éstas, aunque de fuerza ligeramente mayor. El último ejemplo corresponde a un complejo catiónico con una interacción Pd-HC con un grupo norbornilo, Pd-H: 1,89 Å<sup>204b</sup>. El valor menor de este caso se debe a que se trata de un complejo catiónico.

La bibliografía tampoco recoge la estructura de ningún complejo similar a nuestros compuestos de platino **Pt-29** y **Pt-31**. De todas formas, los complejos de paladio y platino descritos en este trabajo con el ligando base de Schiff **12**, complejos **Pd-12** y **Pt-12** (sección 5.3.1.2.1), pueden servir para establecer comparaciones. Los valores de las distancias de enlace Pt-S en los compuestos **Pt-29** y **Pt-31**, 2,3705(9) y 2,3594(18) Å respectivamente, son muy parecidas a las distancias M-S encontradas en **Pd-12**, 2,375(3) Å, y en **Pt-12**, 2,3660(18) Å. Sin embargo, las distancias Pt-B en los compuestos **Pt-29** y **Pt-31**, 2,122(4) y 2,132(10) Å, son mayores que las encontradas para los complejos con bases de Schiff, 2,036(13) Å para **Pd-12** y 2,094(8) Å para **Pt-12**. El alargamiento de la distancia Pt-B es un efecto de la tensión del anillo quelato de cuatro miembros que se forma por coordinación del ligando iminofosforano-tiolato **29** o **31** como bidentado quelato (B, S).

En el caso del complejo **Pd-29**, con los dos grupos tiolato en *trans*, las distancias Pd-S son menores, 2,3118(5) y 2,3145(6) Å, e incluso menores que las que se encuentran en otros complejos de paladio con dos ligandos phenil-tiolato en *trans*, como en *trans*-[Pd(2-Ph<sub>3</sub>Si-Ph-S)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,329 Å<sup>205</sup>. Esta influencia *trans* reducida puede ser debida a la reducción en la capacidad donadora σ que produce la caja del carborano sobre los grupos dadores tiolato.

Los valores de las distancias Pt-P son un reflejo de la fuerza del enlace en posición *trans* (influencia *trans*). Así, los enlaces platino-fosfina en *trans* al átomo de boro presentan valores mayores de distancias Pt-P [2,3786(8) Å para **Pt-29** y 2,348(2) Å para **Pt-31**] que los enlaces en *trans* al grupo tiolato [2,2542(9) Å para **Pt-29** y 2,243(2) Å para **Pt-31**], que a su vez son mayores a los encontrados para los complejos de paladio y platino con las bases de Schiff [2,236(3) Å para **Pd-12** y 2,2169(19) Å para **Pt-12**], en *trans* a un enlace más débil, M-N(imino).

El valor de la distancia Pd-P en **Pd-29**, 2,2307(6) Å es comparable a las distancias cortas encontradas para **Pd-12** y **Pt-12**. En este caso, este valor bajo se podría



relacionar con la débil influencia *trans* que ejerce que el enlace Pd-H-B, lo que a su vez está relacionado con la pequeña fuerza de la interacción Pd-H.

### 7.3.2.1.2 Descripción de las estructuras cristalinas Pd-29-dppe y Pd-29-dppm.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los complejos de paladio **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm**. Los monocristales del compuesto **Pd-29-dppm** se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en una mezcla de diclorometano y hexano. En el caso de **Pd-29-dppe**, el compuesto cristalizó en el tubo de RMN de una disolución en cloroformo deuterado.

Las figuras 7.5a y 7.5b (página 255) muestran respectivamente perspectivas de los compuestos **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm** con el esquema de numeración empleado. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 7.22. Una selección de distancias y ángulos de enlace para estos compuestos se encuentra recogida, respectivamente, en las tablas 7.23 y 7.24. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S91-S94, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

	<b>Pd-29-dppe·2(CHCl<sub>3</sub>)</b>	<b>Pd-29-dppm</b>
Fórmula empírica	C <sub>68</sub> H <sub>76</sub> B <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Pd	C <sub>65</sub> H <sub>72</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Pd
Masa molecular (g/mol)	1644,60	1391,84
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P21/c	Pbca
a (Å)	13,0843(5)	19,5245(11)
b (Å)	20,6736(7)	17,5596(11)
c (Å)	29,9704(9)	44,352(3)
α (°)	90	90
β (°)	91,598(2)	90
γ (°)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	8103,8(5)	15205,9(16)
Z	4	8
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,599	0,422
Tamaño del cristal (mm)	0,40x0,18x0,10	0,24x0,10x0,08
Refl. recogidas/únicas	151253/20111 [R(int)=0,0553]	105805/13929 [R(int)=0,1465]
Datos / restr. / parámetros	20111/0/928	13929/0/847
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,075	1,035
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0660; wR <sup>2</sup> =0,1787	R1=0,0673; wR <sup>2</sup> =0,1293
Índices R (todos los datos)	R1=0,0829; wR <sup>2</sup> =0,1895	R1=0,1258; wR <sup>2</sup> =0,1460

**Tabla 7.22.** Datos cristalográficos para **Pd-29-dppe·2(CHCl<sub>3</sub>)** y **Pd-29-dppm**.



	Pd-P	Pd-S	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	C <sub>caja</sub> -N
<b>Pd-29-dppm</b>	P3: 2,2796(12)	S1: 2,3636(14)	1,878(6)	1,367(5)
	P4: 2,2979(14)	S2: 2,3428(11)	1,900(7)	1,355(6)
<b>Pd-29-dppe</b>	P3: 2,2432(10)	S1: 2,3636(9)	1,792(5)	1,357(5)
	P4: 2,2813(10)	S2: 2,3665(9)	1,823(5)	1,361(4)
	Rango C-B	Rango B-B	C <sub>caja</sub> -S	P=N
<b>Pd-29-dppm</b>	1,684(7)-1,777(7)	1,750(9)-1,796(8)	1,765(5)	1,581(4)
	1,679(8)-1,762(8)	1,763(9)-1,800(9)	1,752(5)	1,568(4)
<b>Pd-29-dppe</b>	1,697(6)-1,752(6)	1,757(6)-1,794(6)	1,768(3)	1,571(3)
	1,690(5)-1,763(5)	1,766(6)-1,795(6)	1,776(4)	1,570(3)

**Tabla 7.23.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Pd-29-dppe-2(CHCl<sub>3</sub>)** y **Pd-29-dppm**.

	P3-Pd-P4	S1-Pd-P3	S1-Pd-S2	S2-Pd-P4	S1-Pd-P4
<b>Pd-29-dppm</b>	73,08(5)	95,44(5)	83,65(4)	109,12(5)	164,11(4)
<b>Pd-29-dppe</b>	83,58(4)	93,24(4)	95,18(3)	88,13(4)	176,50(3)
	S2-Pd-P3	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -N	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -S	C <sub>caja</sub> -N-P	Tors[P-N-C <sub>caja</sub> -B]
<b>Pd-29-dppm</b>	172,76(5)	115,3(4)	115,0(3)	129,6(4)	B3: 167,4(3)
		114,3(4)	114,3(3)	133,1(4)	B106: 157,6(3)
<b>Pd-29-dppe</b>	169,93(4)	117,3(3)	111,9(2)	137,3(3)	B3: 175,4(3)
		116,6(3)	111,5(2)	133,1(3)	B103: 168,6(3)

**Tabla 7.24.** Selección de ángulos (°) de enlace para **Pd-29-dppe-2(CHCl<sub>3</sub>)** y **Pd-29-dppm**.

La unidad asimétrica del compuesto **Pd-29-dppe** presenta una molécula de complejo y dos moléculas de cloroformo de cristalización. Estas moléculas de disolvente se alojan en huecos de la red cristalina de los compuestos y no interactúan con los complejos, por lo que no serán tenidas en cuenta en la discusión.

Los dos complejos **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm** son especies moleculares, monómeras y neutras, con un átomo de paladio en estado de oxidación +2 que presenta un número de coordinación cuatro en una geometría plano cuadrada distorsionada. El átomo de paladio se coordina a los átomos de azufre de dos ligandos monoaniónicos tiolato-iminofosforano-carborano que ocupan dos posiciones contiguas, mientras que las otras dos posiciones las ocupa una difosfina neutra, dppm (**Pd-29-dppm**) o dppe (**Pd-29-dppe**). De esta forma, los ligandos tiolato actúan como ligandos monodentados terminales a través de sus átomos de azufre, mientras que las difosfinas actúan como ligandos bidentados quelato (P, P), formando un anillo quelato de cuatro miembros (dppm) o de cinco miembros (dppe) por coordinación al metal. El entorno de coordinación en los dos casos es *cis*-(S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>).

En los dos casos, existe un ligando que se comporta como bidentado quelato, lo cual representa la principal fuente de distorsión con respecto a la geometría plano cuadrada regular. Estas distorsiones se reflejan tanto en los ángulos de enlace como en la desviación del átomo metálico con respecto al plano de enlace. El grado de

distorsión depende del número de eslabones del anillo quelato y de la geometría de este anillo. Como era de esperar, las mayores distorsiones se dan para el complejo **Pd-29-dppm** ya que la coordinación de la fosfina dppm genera un anillo quelato de cuatro miembros, de gran tensión. Los cuatro átomos que forman parte del anillo quelato (Pd1, P3, C41, P4) se mantienen casi planos (rms: 0,0896 Å). Dentro del anillo quelato, el plano de la fosfina (P3, P4, C41) forma un ángulo de sólo 13,99(21)° con el plano del metal (Pd1, P3, P4). Esta situación genera una gran tensión, como se refleja en un enlace quelato P-Pd-P de sólo 73,08(5)°, muy alejado del valor teórico de 90°. Además, este compuesto presenta una gran distorsión en su plano de enlace ya que los cuatro átomos dadores ( $P_2S_2$ ) y el átomo metálico se desvían bastante de la planaridad (rms: 0,1562 Å), con dos átomos dadores alternos (*trans*) por encima del plano [0,1455(6) Å para S2 y 0,1890(8) Å para P3] y los otros átomos dadores alternos por debajo del plano [-0,1751(7) Å para S1 y -0,1841(7) Å para P4].

El complejo **Pd-29-dppe**, presenta una distorsión menor, ya que en este caso se genera un anillo quelato de cinco miembros. El conector entre los fósforos en el ligando dppe es un grupo etileno, flexible ( $sp^3$ ), lo que da lugar a un anillo quelato que no es plano (tipo sobre). La coordinación del ligando dppe produce un ángulo quelato P-Pd-P de 83,58(4)°, representando la principal fuente de distorsión en esta estructura. Esta menor distorsión con respecto al derivado con dppm se muestra también en la menor desviación del átomo de paladio con respecto al plano de enlace (rms: 0,0642 Å).

Un análisis detallado permite distinguir otras fuentes menores de distorsión. El análisis de los ángulos de enlace en estos dos compuestos revela que, después de los ángulos quelato, los ángulos *cis* más alejados del valor teórico de 90° son los ángulos de enlace S-Pd-S. Así, en el caso de **Pd-29-dppm** este ángulo es de 83,65(4)°, más cerrado que el regular, mientras que en el caso de **Pd-29-dppe**, este ángulo es de 95,18(3)°, más abierto que el teórico de 90°. Este resultado no puede atribuirse a la repulsión estérica con el ligando difosfina, ya que el ángulo S-Pd-S es más abierto en el caso del compuesto con dppe, con el ángulo P-Pd-P mayor. Un análisis de estructuras similares *cis*-[PdS<sub>2</sub>P<sub>2</sub>] en la Base de Datos de Cambridge, revela que el valor de este ángulo parece estar relacionado con la disposición relativa de los ligandos tiolato. En el caso del compuesto **Pd-29-dppe**, las cajas de carborano se disponen hacia caras diferentes del plano ecuatorial (ver figura 7.5a, página 255), mientras que en el caso del compuesto **Pd-29-dppm** (ver figura 7.5b, página 255), una de las cajas de carborano se dispone hacia fuera del plano mientras que la otra se mantiene en el plano de enlace. De los muchos casos que recoge la bibliografía, un caso

representativo es la estructura del complejo  $[\text{Pd}(\text{4-}^t\text{Bu-Ph-S})_2(\text{dppe})]^{206}$ , que presenta dos moléculas en su unidad asimétrica, de las cuales una presenta una conformación como **Pd-29-dppe**, con un ángulo S-Pd-S abierto,  $96,17^\circ$ , y la otra presenta una conformación como **Pd-29-dppm**, presentando un ángulo S-Pd-S cerrado,  $86,03^\circ$ . En el campo concreto de los ligandos carborano, los tres ejemplos relevantes recogidos en la bibliografía siguen esta tendencia. Estos ejemplos son bis-tiolatos o bis-selenolatos de paladio o platino con entornos de coordinación *cis*- $[\text{ME}_2\text{P}_2]$ , M= Pd, Pt; E= S, Se. En concreto, tanto el compuesto  $[\text{Pt}(\text{2-Ph-carborano-S})_2(\text{dppm})]$  como su análogo de selenio, presentan conformaciones como **Pd-29-dppm** y ángulos E-Pt-E, E= S, Se, cerrados,  $80,92^\circ$  y  $80,24^\circ$  respectivamente<sup>207</sup>. Por otra parte, el compuesto  $[\text{Pt}(\text{2-Ph-carborano-Se})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  presenta una conformación *anti* de sus selenolatos-carborano, como **Pd-29-dppe**, y un ángulo Se-Pd-Se de  $90,09^\circ$ . Este ángulo, casi el valor regular de  $90^\circ$ , debe considerarse en este caso un valor alto, ya que el ángulo *cis* entre las dos fosfinas monodentadas es muy alto,  $98,36^\circ$ .

Otros parámetros estructurales interesantes son las distancias de enlace que implican al átomo metálico, ya que se pueden relacionar con sus fuerzas de enlace y con las de los átomos dadores situados en posición *trans* (influencia *trans*). En el caso de los compuestos **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm** con coordinación *cis*- $[\text{PdS}_2\text{P}_2]$ , las distancias Pd-P oscilan entre 2,2432(10) y 2,2979(14) Å, y las Pd-S entre 2,3428(11) y 2,3665(9) Å. Estos valores son muy parecidos a los encontrados en otros complejos de coordinación *cis*- $[\text{PdS}_2\text{P}_2]$  con dos ligandos tiolato terminales, como en el complejo de comparación  $[\text{Pd}(\text{4-}^t\text{Bu-Ph-S})_2(\text{dppe})]$ , con distancias Pd-P entre 2,245 y 2,284 Å, y distancias Pd-S entre 2,344 y 2,390 Å<sup>206</sup>. La Base de Datos de Cambridge sólo recoge cinco ejemplos de estructuras de complejos de paladio con ligandos carborano-tiolato<sup>98c,208</sup>, si bien sólo tres de ellos presentan ligandos carborano-tiolato terminales<sup>208a</sup>, más relevantes en nuestro caso. Los únicos compuestos descritos con dos ligandos carborano-tiolato son *trans*- $[\text{Pd}(\text{2-Ph-carborano-S})_2(\text{PEt}_3)_2]$ , Pd-S: 2,359 Å, y *trans*- $[\text{Pd}(\text{2-Ph-carborano-S})_2(\text{PEt}_3)(\text{py})]$ , Pd-S: 2,338 Å<sup>208a</sup>, con distancias Pd-S parecidas a las encontradas en **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm**.

Tal como se vio en el análisis de los compuestos **Pt-29** y **Pt-31**, el cambio de disulfuro de carborano a tiolato coordinado al átomo de platino apenas tiene influencia sobre la distancia  $\text{C}_{\text{caja}}-\text{C}_{\text{caja}}$ . En el caso de los complejos de paladio, **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm**, las distancias  $\text{C}_{\text{caja}}-\text{C}_{\text{caja}}$  también se mueven en el entorno de las distancias del disulfuro de partida **29** [1,889(4) y 1,887(4) Å] o del trisulfuro **30** [1,830(6) y 1,848(6) Å], ya que caen en el rango 1,792(5)-1,900(7) Å. De todas formas, un análisis más detallado de los datos indica que para el derivado dppm, estas

distancias [1,878(6) y 1,900(7) Å] son superiores a las que presenta el derivado dppe, [1,792(5) y 1,823(5) Å]. Estas pequeñas variaciones en las distancias C-C del grupo carborano, no parecen tener una explicación sencilla.

Por último, es interesante comentar la conformación de los ligandos, en particular, la orientación de los grupos iminofosforano libres. En los dos casos, el par electrónico de los átomos de nitrógeno de los grupos iminofosforano se dirige hacia uno de los grupos BH conectados a los dos carborano (boros B3 o B6). Es interesante recordar en que los complejos de platino **Pt-29** y **Pt-31**, con enlace Pt-B, estos nitrógenos se dirigían hacia el átomo metálico, probablemente por la mayor proximidad entre sí. Estas orientaciones se ponen de manifiesto a través de los ángulos de torsión P-N-C<sub>caja</sub>-B, que están en el rango 157,6(3)°-175,4(3)°, donde el átomo de boro es siempre uno de los boros unidos a los dos carbonos (boros B3 o B6). Los valores más próximos a 180° corresponden con los grupos carborano de menor distancia C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>, mientras que los valores más alejados corresponden a las distancias C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> mayores.

### 7.3.3 Caracterización de los complejos Pd-5 y Pd-7.

Los complejos de paladio derivados de los iminofosforanos orgánicos **5** y **7**, compuestos **Pd-5** y **Pd-7**, obtenidos con fines comparativos, fueron caracterizados mediante las técnicas habituales (análisis elemental, espectroscopia IR, espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P, y espectrometría de masas). En ambos casos fue posible estudiar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

Los datos de análisis elemental concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas (tabla 7.25).

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>Pd-5</b> [C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> NP <sub>2</sub> SPd]	65,5 (67,1)	4,5 (4,4)	1,7 (1,9)	4,1 (4,3)
<b>Pd-7</b> [C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> NP <sub>2</sub> SePd]	63,9 (63,1)	4,2 (4,2)	1,6 (1,7)	-

**Tabla 7.25.** Datos de análisis elemental para los complejos **Pd-5** y **Pd-7**.

Tal como se había comentado en otras ocasiones, la banda más informativa de los espectros de IR de estos compuestos es el alargamiento del grupo iminofosforano, ν(P=N), ya que su posición se relaciona con la implicación del nitrógeno de este grupo en la coordinación al paladio. Estas bandas se desplazan a menor número de onda tanto para **Pd-5** (1281 cm<sup>-1</sup>) como para **Pd-7** (1277 cm<sup>-1</sup>), con respecto a los ligandos libres (1344 cm<sup>-1</sup> para **5** y 1340 cm<sup>-1</sup> para **7**), lo que demuestra la coordinación del nitrógeno al paladio.

Los espectros de masas de estos compuestos fueron realizados mediante la técnica ESI y se utilizaron para comprobar las masas moleculares de los nuevos productos obtenidos. En este caso, esta técnica fue de gran ayuda, ya que en ambos casos se observa el pico correspondiente al ion pseudomolecular  $[M+H]^+$ , con un valor de  $m/z$  de 752,1 para **Pd-5** y 800,0 para **Pd-7**.

Estos compuestos también fueron analizados en disolución ( $CDCl_3$ ) mediante espectroscopia de RMN de  $^1H$  y de  $^{31}P$ .

Los datos de espectroscopia de RMN de  $^1H$  se recogen en la tabla 7.26. Estos datos indican que en ambos casos se ha producido la metalación de uno de los anillos del grupo iminofosforano. Esto se observa por la aparición de un mayor número de señales, ya que la metalación rompe la simetría del anillo metalado haciendo, además, que éste ya no sea equivalente a los otros dos anillos del grupo iminofosforano. Así, los ligandos libres (**5** y **7**) presentaban tres multipletes de intensidades 6:3:6 (*orto*, *para* y *meta*) para los protones de este grupo pero, tras la metalación, aparecen tres multipletes de intensidades 4:2:4 para los protones de los anillos no metalados y cuatro multipletes de intensidad 1 para cada uno de los protones del anillo metalado. Además, se observan dos multipletes de intensidades 6:9 para los protones del ligando trifenilfosfina y cuatro multipletes de intensidad 1 para los protones del anillo aromático sustituido con nitrógeno y azufre (**Pd-5**) o selenio (**Pd-7**).

$^1H$ RMN	N=PPh <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	aromáticos
<b>Pd-5</b>	<i>orto</i> 7,92 <i>para</i> 7,61 <i>meta</i> 7,53	<i>orto</i> 7,80 <i>para, meta</i> 7,38	8,15-6,40
<b>Pd-7</b>	<i>orto</i> 7,92 <i>para</i> 7,59 <i>meta</i> 7,51	<i>orto</i> 7,81 <i>para, meta</i> 7,37	8,16-6,37

**Tabla 7.26.** Datos de RMN de  $^1H$  para los complejos **Pd-5** y **Pd-7**.

En los espectros de RMN de  $^{31}P$  de los complejos **Pd-5** y **Pd-7** se observan dos señales, una para cada núcleo de  $^{31}P$ , es decir, una para el grupo iminofosforano y otra para el ligando trifenilfosfina. El despantallamiento de ambas señales en los complejos (41,4 y 37,7 ppm para **Pd-5** y 40,7 y 40,0 ppm para **Pd-7**) con respecto a los iminofosforanos libres (0,8 ppm para **5** y 0,7 ppm para **7**) y a trifenilfosfina libre (-5,34 ppm en  $CDCl_3$ )<sup>187</sup> confirma la coordinación del metal tanto al nitrógeno del grupo iminofosforano como al fósforo del ligando trifenilfosfina.

### 7.3.3.1 Descripción de las estructuras cristalinas Pd-5 y Pd-7.

Se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los complejos de paladio **Pd-5** y **Pd-7** por evaporación lenta de disoluciones en mezclas de diclorometano y hexano. Ambos compuestos son isoestructurales, por lo que se discutirán de forma conjunta. Las figuras 7.4a y 7.4b (página 253) muestran respectivamente perspectivas de los compuestos **Pd-5** y **Pd-7** con el esquema de numeración empleado. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 7.27. Una selección de distancias y ángulos de enlace para estos compuestos se encuentra recogida, respectivamente, en las tablas 7.28 y 7.29. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S95-S98, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

	<b>Pd-5</b>	<b>Pd-7</b>
Fórmula empírica	C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> NP <sub>2</sub> SPd	C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> NP <sub>2</sub> SePd
Masa molecular (g/mol)	752,09	798,99
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n	P21/n
a (Å)	13,2739(15)	13,218(5)
b (Å)	14,8318(14)	14,796(5)
c (Å)	18,650(2)	18,650(5)
α (°)	90	90
β (°)	100,915(3)	100,786(5)
γ (°)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3605,3(7)	3583(2)
Z	4	4
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,692	1,654
Tamaño del cristal (mm)	0,10x0,07x0,04	0,18x0,07x0,04
Refl. recogidas/únicas	18354/3984 [R(int)=0,1331]	45813/7389 [R(int)=0,1259]
Datos / restr. / parámetros	3984/0/209	7389/0/424
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	0,995	0,963
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0587; wR <sup>2</sup> =0,1086	R1=0,0596; wR <sup>2</sup> =0,1414
Índices R (todos los datos)	R1=0,1097; wR <sup>2</sup> =0,1251	R1=0,1020; wR <sup>2</sup> =0,1609

**Tabla 7.27.** Datos cristalográficos para **Pd-5** y **Pd-7**.

	Pd-C	Pd-N	M-E*	M-P	P=N	C-N
Pd-5	2,063(8)	2,070(6)	2,319(2)	2,236(2)	1,596(6)	1,421(10)
Pd-7	2,054(6)	2,073(5)	2,4185(9)	2,2267(17)	1,614(5)	1,405(7)
	C-E*	(N=)P-C**			P-C***	
Pd-5	1,755(8)	1,795(8); 1,814(8); 1,805(7)	1,827(8); 1,817(8); 1,824(9)			
Pd-7	1,917(6)	1,771(6); 1,806(5); 1,803(6)	1,817(6); 1,836(6); 1,825(6)			

**Tabla 7.28.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Pd-5** y **Pd-7**.

	C-Pd-N	N-Pd-E*	E*-Pd-P	P-Pd-C	C-Pd-E*	P-Pd-N	P=N-C
<b>Pd-5</b>	87,3(3)	84,78(18)	93,36(8)	94,5(2)	172,1(2)	178,1(2)	125,4(5)
<b>Pd-7</b>	87,5(2)	85,38(13)	92,62(5)	94,46(17)	172,89(16)	177,89(13)	122,9(4)

**Tabla 7.29.** Selección de ángulos (°) de enlace para **Pd-5** y **Pd-7**.

Los complejos **Pd-5** y **Pd-7** son especies monómeras y neutras, en los que el átomo de paladio(II) presenta un entorno plano-cuadrado. En ambos casos, el paladio se coordina al átomo de fósforo de un ligando trifenilfosfina, y a los átomos de calcógeno (S para **Pd-5** y Se para **Pd-7**), nitrógeno y carbono del correspondiente ligando iminofosforano, **5** o **7**. El ligando trifenilfosfina se comporta como un ligando neutro monodentado terminal, mientras que el ligando iminofosforano se comporta como un ligando dianiónico tridentado quelato (C, N, S). La coordinación del ligando base de Schiff genera dos anillos quelato de cinco miembros cada uno.

La principal fuente de distorsión de los poliedros de coordinación con respecto a la disposición ideal plano-cuadrada, es la presencia de dos anillos quelato rígidos de cinco miembros, coplanares con el plano ecuatorial. Los ángulos quelato, C-Pd-N y N-Pd-E (E= S, Se), presentan en los dos complejos valores menores que el valor teórico de 90° [87,3(3)° y 84,78(18)° para **Pd-5** y 87,5(2)° y 85,38(13)° para **Pd-7**]. Esta distorsión se refleja en valores mayores de 90° para los ángulos *cis* que implican a la trifenilfosfina terminal, P-Pd-C y P-Pd-E (E= S, Se), [94,5(2)° y 93,36(8)° para **Pd-5** y 94,46(17)° y 92,62(5)° para **Pd-7**]. Este mismo efecto se refleja en los valores de los ángulos *trans*. Así, mientras que el ángulo P-Pd-N tiene un valor de 178,1(2)° para **Pd-5** y 177,89(13)° para **Pd-7**, muy próximos al teórico de 180°, el otro ángulo *trans*, C-Pd-E (E= S, Se), presenta un valor de 172,1(2)° para **Pd-5** y de 172,89(16)° para **Pd-7**, más alejados del valor teórico de 180°, ya que los átomos de carbono y azufre (o selenio) dadores están implicados en la coordinación quelato rígida. De todas formas, las distorsiones ocurren en el plano de enlace, ya que los cuatro átomos dadores (C, N, S y P) y el átomo metálico son coplanares (rms: 0,0018 Å para **Pd-5** y rms: 0,0114 Å para **Pd-7**). La suma de los valores de los ángulos de enlaces *cis* (359,94° para **Pd-5** y 359,96° para **Pd-7**) coinciden en ambos casos con el valor teórico de 360° esperado para coordinación plana.

La bibliografía no recoge ejemplos de complejos metálicos similares con ligandos iminofosforano funcionalizados con selenio, y prácticamente ninguno con azufre. Los únicos ejemplos son dos complejos de paladio publicados muy recientemente<sup>136</sup>, con ligandos tioéter (metilo, fenilo) similares a nuestro disulfuro **5**. Estos dos complejos de paladio presentan un cloro terminal y un ligando iminofosforano tioéter ciclometalado (C, N, S). En conjunto, las estructuras de estos dos complejos son similares a las de nuestros complejos **Pd-5** y **Pd-7**, aunque sus



distancias de enlace presentan pequeñas variaciones, debido a la naturaleza diferente de los ligandos implicados.

Estos complejos **Pd-5** y **Pd-7** son, estructuralmente hablando, mucho más parecidos a los complejos **Pd-12** y **Pt-12** presentados en este trabajo. En aquellos casos (sección 5.3.1.2.1), un átomo de paladio o platino se coordinaba a un ligando trifenilfosfina y a las posiciones (S, N, B) del ligando base de Schiff carborano **12**. De hecho, las distorsiones descritas (ángulos *cis* y *trans*, plano de enlace) son muy parecidas en todos los casos, aunque los derivados de carborano **Pd-12** y **Pt-12** están ligeramente más distorsionados. Las distancias de enlace también son similares en los dos casos, con ligeras variaciones. Por ejemplo, la distancia Pd-B en **Pd-12** [2,036(13) Å] es ligeramente más corta (fuerte) que la distancia Pd-C en **Pd-5** [2,063(8) Å], lo que hace que la distancia de enlace Pd-S(tiolato) en posición *trans* sea más larga en el caso de **Pd-12** [2,375(3) Å] que en el de **Pd-5** [2,319(2) Å], ya que están relacionadas. Por otra parte, las distancias de enlace Pd-N encontradas en **Pd-5** [2,070(6) Å] y **Pd-7** [2,073(5) Å] son ligeramente más cortas que las encontradas para **Pd-12** [2,100(8) Å] y **Pt-12** [2,084(6) Å], lo que indica que la interacción es más fuerte para los iminofosforanos orgánicos **5** y **7** que para la base de Schiff **12**, probablemente por efecto de la unidad carborano.

Por último, el valor de la distancia de enlace P=N refleja la interacción con el átomo de paladio. Los valores que presentan tanto el derivado de azufre **Pd-5** [1,596(6) Å] como el de selenio **Pd-7** [1,614(5) Å] son superiores a las distancias normales encontradas para iminofosforanos libres. Por ejemplo, las distancias P=N encontradas en los iminofosforanos derivados de carborano presentados en este trabajo, compuestos **26-33**, caen en el rango 1,5659(17)-1,5870(16) Å.

#### 7.3.4 Caracterización de los compuestos **34** y **35**.

Los compuestos **34** y **35**, obtenidos en los estudios de reactividad del complejo **Pd-29**, fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopia IR, espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{31}\text{P}$ , y espectrometría de masas. En ambos casos fue posible estudiar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

Los datos de análisis elemental para estos compuestos se recogen en la tabla 7.30. Los datos experimentales concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas (valores teóricos entre paréntesis).



compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>34</b> [C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> B <sub>10</sub> CINPS]	49,5 (50,4)	5,5 (5,4)	2,7 (2,8)	6,1 (6,4)
<b>35</b> [C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> NPS]	53,8 (54,2)	6,2 (6,1)	2,8 (3,0)	6,5 (6,9)

**Tabla 7.30.** Datos de análisis elemental para los compuestos **34** y **35**.

Las bandas más representativas de los espectros de IR de estos tioéteres derivados del iminofosforano **29** son la banda correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ , y la banda de tensión del enlace P=N,  $\nu(\text{P=N})$ , ya que demuestran la presencia tanto del grupo carborano como del grupo iminofosforano. La banda  $\nu(\text{B-H})$  aparece como una banda de gran intensidad a  $2573\text{ cm}^{-1}$  para **34** y a  $2565\text{ cm}^{-1}$  para **35**. Estos valores son parecidos al observado para el iminofosforano precursor **29**, cuya banda aparecía a  $2569\text{ cm}^{-1}$ . Esto demuestra que la caja no sufrió ningún proceso de degradación durante la reacción. Por su parte, la banda  $\nu(\text{P=N})$  aparece también como una banda de gran intensidad a  $1380\text{ cm}^{-1}$  (**34**) y  $1391\text{ cm}^{-1}$  (**35**), a valores muy próximos a los del iminofosforano **29** ( $1389\text{ cm}^{-1}$ ).

Los espectros de masas de los compuestos **34** y **35**, realizados mediante la técnica de impacto electrónico (EI), han permitido comprobar la masa de ambos compuestos. Así, en el caso del compuesto **34** su espectro de masas muestra el pico correspondiente al ion pesudomolecular  $[\text{M-H}]^+$  ( $m/z=499,1$ ), mientras que en el caso del compuesto **35** su espectro muestra el pico correspondiente al ion molecular  $[\text{M}]^+$  ( $m/z=465,3$ ). Además, los espectros muestran picos debidos a fragmentos de los compuestos, como se recoge en la tabla 7.31.

masas	$[\text{M}]^+$	$[\text{M-H}]^+$	pico base
<b>34</b>	-	499,1 (24)	419,2 (100) $[\text{M-CH}_2\text{Cl}]^+$
<b>35</b>	465,3 (99)	-	183,1 (100) $[\text{PPh}_2\text{-H}]^+$

**Tabla 7.31.** Datos de espectrometría de masas para los compuestos **34** y **35**.

Estos compuestos también fueron analizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{31}\text{P}$ .

Las señales más significativas de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de ambos compuestos se recogen en la tabla 7.32. Debido a que ambos compuestos son tioéteres derivados del iminofosforano **29**, sus espectros son muy similares al de éste. Así, en sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se observan los protones del grupo iminofosforano como tres multipletes de intensidades 6:3:6 (*orto*, *para* y *meta*) en posiciones casi idénticas a las observadas para **29** (7,86 *orto*; 7,62 *para* y 7,53 *meta*). Lo único que diferencia a estos compuestos entre sí y del precursor **29**, es el sustituyente sobre el átomo de azufre. El compuesto **34** presenta un grupo cloro-metilo procedente del diclorometano empleado como disolvente de reacción, cuya señal se observa a campo

alto (4,74 ppm) como un singlete que integra por dos. Por su parte, el compuesto **35** presenta un grupo metilo procedente del ioduro de metilo empleado como disolvente de la reacción, que se observa como un singlete que integra por tres a campo alto, 2,21 ppm.

<sup>1</sup> H RMN	<i>o</i> -PPh <sub>3</sub>	<i>p</i> -PPh <sub>3</sub>	<i>m</i> -PPh <sub>3</sub>	B-H	otros
<b>34</b>	7,81	7,59	7,50	3,00-0,80	4,74 SCH <sub>2</sub> Cl
<b>35</b>	7,82	7,59	7,49	3,00-1,00	2,21 SCH <sub>3</sub>

**Tabla 7.32.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H para los compuestos **34** y **35**.

En ambos casos aparecen las señales correspondientes a los protones de los grupos B-H, como multipletes anchos, entre 3,00 y 0,80 ppm. Estas señales indican la presencia del grupo carborano.

Las señales de los espectros de RMN de <sup>13</sup>C de los compuestos **34** y **35** se muestran en la tabla 7.33. Las señales correspondientes a los carbonos de los anillos fenilo del grupo iminofosforano aparecen a campo bajo, entre 133,1 y 128,5 ppm, como dobletes debido a su acoplamiento con el núcleo de <sup>31</sup>P. Tanto los desplazamientos observados para estas señales, como los valores de las constantes de acoplamiento J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P), son casi idénticos a los observados para los complejos de estaño del ligando **26** (**Sn26** y **Sn26b**), lo que indica que el sustituyente sobre el otro carbono de la caja del carborano no influye en la resonancia de estos fenilos. Hay que recordar que estos compuestos derivan del iminofosforano **29** que, a su vez, deriva del iminofosforano **26**. Además, estos datos son concordantes con los descritos en la bibliografía para los derivados trifeniliminofosforano de metil- y fenil-carborano<sup>129</sup>.

<sup>13</sup> C RMN	<i>o</i> -PPh <sub>3</sub>	<i>p</i> -PPh <sub>3</sub>	<i>m</i> -PPh <sub>3</sub>	P-Ph <sub>3</sub>	C <sub>caja</sub> -N	C <sub>caja</sub> -S	otros
<b>34</b>	133,1 (10)	132,7 (3)	128,7 (13)	128,5 (104)	114,9	89,9	49,6 SCH <sub>2</sub> Cl
<b>35</b>	133,1 (10)	132,5 (3)	128,6 (13)	128,9 (103)	114,0	93,1	19,0 SCH <sub>3</sub>

**Tabla 7.33.** Datos de RMN de <sup>13</sup>C para los compuestos **34** y **35**.

Los espectros de RMN de <sup>11</sup>B de los compuestos **34** y **35** muestran 4 y 3 señales, respectivamente, en un rango entre -5,8 y -14,4 ppm (tabla 7.34). Tal como se ha comentado en varias ocasiones, éste es el rango habitual para derivados *closo*-carborano.

<sup>11</sup> B RMN	señales (ppm)
<b>34</b>	-6,0; -10,8; -11,8; -14,4
<b>35</b>	-5,8; -10,9; -13,8

**Tabla 7.34.** Datos de RMN de <sup>11</sup>B para los compuestos **34** y **35**.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  indican la presencia del grupo iminofosforano. Ambos compuestos presentan una única señal, que aparece a 7,1 ppm para **34** y a 5,6 ppm para **35**. Estos desplazamientos son parecidos al que presenta el precursor **29** (7,4 ppm).

### 7.3.4.1 Descripción de las estructuras cristalinas **34** y **35**.

Tal como se explicó en la discusión de resultados, el complejo de paladio **Pd-29-dppe** descrito anteriormente, reacciona con electrófilos a través de sus tiolatos coordinados, dando lugar a los correspondientes tioéteres. Para caracterizar de forma inequívoca los productos de estas reacciones, se recrystalizaron los compuestos finales en una mezcla de diclorometano y hexano. Así, se pudieron obtener monocristales que permitieron el estudio de la estructura de los productos de las dos reacciones ensayadas, productos **34** y **35**, cuya estructura se discutirá de forma conjunta. La unidad asimétrica de **34** presenta dos moléculas independientes, por lo que sus parámetros estructurales aparecerán duplicados.

Los datos cristalográficos para estos compuestos **34** y **35** se encuentran recogidos en la tabla 7.35. Una selección de sus distancias y ángulos de enlace se encuentra recogida, respectivamente, en las tablas 7.36 y 7.37. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S99-S102, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

	<b>34</b>	<b>35</b>
Fórmula empírica	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{B}_{10}\text{ClNPS}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{NPS}$
Masa molecular (g/mol)	500,02	465,57
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P21/c
a (Å)	10,8340(6)	9,0713(4)
b (Å)	15,6068(7)	30,9918(17)
c (Å)	17,5591(9)	9,3267(5)
$\alpha$ (°)	114,779(3)	90
$\beta$ (°)	102,319(3)	107,826(3)
$\gamma$ (°)	92,257(3)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2605,6(2)	2496,2(2)
Z	4	4
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,302	0,206
Tamaño del cristal (mm)	0,52x0,16x0,05	0,32x0,28x0,15
Refl. recogidas/únicas	55287/12940 [R(int)=0,0585]	33253/6192 [R(int)=0,0579]
Datos / restr. / parámetros	12940/6/667	6192/0/308
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1,034	1,038
Índices R finales [I>2 $\sigma$ (I)]	R1=0,0500; wR <sup>2</sup> =0,1105	R1=0,0425; wR <sup>2</sup> =0,0973
Índices R (todos los datos)	R1=0,0820; wR <sup>2</sup> =0,1254	R1=0,0588; wR <sup>2</sup> =0,1049

**Tabla 7.35.** Datos cristalográficos para **34** y **35**.

	$C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$	Rango C-B	Rango B-B	$C_{\text{caja}}-N$
<b>34</b>	1,884(3)	1,683(3)-1,787(3)	1,760(3)-1,798(3)	1,345(3)
	1,885(4)	1,688(3)-1,774(3)*	1,745(5)-1,807(4)	1,342(3)
<b>35</b>	1,898(2)	1,675(2)-1,768(2)	1,762(3)-1,796(3)	1,3483(19)
	N=P	P- $C_{\text{Ph}}$	$C_{\text{caja}}-S$	Otras
<b>34</b>	1,5809(18)	1,800(2); 1,794(2); 1,804(2)	1,774(2)	S-CH <sub>2</sub> : 1,778(3)
	1,5731(18)	1,805(2); 1,797(2); 1,802(2)	1,760(3)	S-CH <sub>2</sub> : 1,789(3)
<b>35</b>	1,5780(13)	1,8015(16); 1,7991(16); 1,8053(16)	1,7592(17)	S-Me: 1,7994(18)

**Tabla 7.36.** Selección de distancias (Å) de enlace para **34** y **35**. \*Una molécula de la unidad asimétrica de **34** presenta desorden en un carbono de la caja, por lo que sus distancias no se han tenido en cuenta.

	$C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-N$	$C_{\text{caja}}-N-P$	$C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}-S$
<b>34</b>	116,48(15)	133,30(16)	111,99(13)
	114,95(19)	135,73(16)	112,68(18)
<b>35</b>	116,12(12)	133,59(11)	114,48(10)

**Tabla 7.37.** Selección de ángulos (°) de enlace para **34** y **35**.

Estructuralmente, estos compuestos son muy similares a los iminofosforanos funcionalizados ya discutidos (sección 6.3.1) especialmente al disulfuro **29**, precursor original del tiolato coordinado al paladio en **Pd-29-dppe**. Así, los parámetros estructurales de la caja del carborano son en los dos casos idénticos a los que presenta el precursor **29**, tanto las distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ , como las C-B o las B-B. Es interesante destacar que en el compuesto de comparación **29**, el azufre unido a la caja está comprometido en un enlace sencillo disulfuro, mientras que en los complejos de estudio **34** y **35**, el azufre se une a un carbono a través de un enlace sencillo (tioéter). La coincidencia en los datos de distancias  $C_{\text{caja}}-C_{\text{caja}}$ , iguales para los tioéteres finales [rango: 1,884(3)-1,898(2) Å] y para el disulfuro **29** [1,889(4) y 1,877(4) Å], indica que el enlace  $\pi$  que forman con el carbono de la caja es de fuerza similar. Este efecto se refleja también en el valor de las distancias  $C_{\text{caja}}-S$ , que son también parecidas para los dos tioéteres [rango: 1,7592(17)-1,774(2)] y para el disulfuro **29** [1,785(3) y 1,786(3) Å].

Los demás parámetros estructurales son muy parecidos a los encontrados en el disulfuro **29**. Así, las distancias  $C_{\text{caja}}-N$ , la distancia P=N del grupo iminofosforano, típica de doble enlace, o las distancias P-C de los grupos trifenilfosfina, que aparecen para estos tres compuestos en la tabla 7.36, son idénticas a las que presentan los iminofosforanos **26-33** (tabla 6.8, sección 6.3.1).

### 7.3.5 Caracterización de los complejos derivados de los fosfino-iminofosforanos **32** y **33**. Complejos **Pd-32**, **Pd-32b** y **Pd-33**.

La caracterización de los compuestos **Pd-32**, **Pd-32b** y **Pd-33** se ha realizado mediante análisis elemental y las técnicas espectroscópicas habituales (espectroscopia IR, espectrometría de masas y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{31}\text{P}$ ). En el caso de los complejos **Pd-32b** y **Pd-33**, su escasa solubilidad sólo permitió registrar sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ . En el caso de los compuestos **Pd-32b** y **Pd-33** fue posible estudiar su estructura cristalina por difracción de rayos X.

Los datos de análisis elemental para los complejos **Pd-32**, **Pd-32b** y **Pd-33** concuerdan con los calculados para las fórmulas moleculares propuestas, como se recoge en la siguiente tabla (tabla 7.38). Los valores calculados se muestran entre paréntesis.

compuesto	%C	%H	%N	%S
<b>Pd-32</b> [ $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Pd}$ ]	47,7 (49,2)	4,3 (4,5)	1,7 (1,8)	-
<b>Pd-32b</b> [ $\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{B}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pd}_2$ ]	52,1 (52,3)	4,9 (4,8)	1,9 (1,9)	-
<b>Pd-33</b> [ $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{B}_9\text{ClNP}_2\text{SPd}$ ]	49,7 (50,8)	5,0 (4,8)	1,7 (1,8)	3,8 (4,1)

**Tabla 7.38.** Datos de análisis elemental para los complejos **Pd-32**, **Pd-32b** y **Pd-33**.

Tal como se comentó para otros derivados de iminofosforanos, las bandas más informativas de los espectros de IR de estos compuestos son las bandas  $\nu(\text{B-H})$  y  $\nu(\text{P=N})$ , cuyos valores se recogen en la tabla 7.39. Tal como se ha comentado, la banda  $\nu(\text{B-H})$  es especialmente útil para observar la degradación de *closo* a *nido*. Así, en el complejo **Pd-32**, esta banda aparece como una banda múltiple entre  $2609$  y  $2565\text{ cm}^{-1}$ , casi coincidente con la presentada por el ligando **32** libre ( $2600$ - $2569\text{ cm}^{-1}$ ), lo que demuestra que el ligando sigue presentando su estructura *closo* en el complejo final. Sin embargo, al producirse la degradación a *nido* durante la formación del complejo **Pd-32b**, esta banda sufre un claro desplazamiento a menor número de onda, hasta  $2536\text{ cm}^{-1}$ . Por su parte, para el compuesto **Pd-33**, esta banda  $\nu(\text{B-H})$  aparece a  $2527\text{ cm}^{-1}$ , bastante desplazada con respecto a la del ligando libre **33** ( $2590$ - $2566\text{ cm}^{-1}$ ), también como consecuencia de la degradación a *nido* durante la formación del complejo. Con respecto a la banda  $\nu(\text{P=N})$  del grupo iminofosforano, ésta aporta información sobre la coordinación del nitrógeno al paladio. En estos casos se observa un desplazamiento a menores números de onda de más de  $150\text{ cm}^{-1}$  para los complejos con respecto a los ligandos libres ( $1346$  y  $1332\text{ cm}^{-1}$  para **32** y **33**, respectivamente). Estos resultados demuestran la coordinación del nitrógeno del grupo iminofosforano al átomo de paladio para los tres complejos obtenidos.

IR (v/cm <sup>-1</sup> )	B-H	P=N
<b>Pd-32</b>	2609-2565	1181
<b>Pd-32b</b>	2536	1162
<b>Pd-33</b>	2527	1173

**Tabla 7.39.** Datos de espectroscopia IR para los complejos **Pd-32**, **Pd-32b** y **Pd-33**.

Los espectros de masas de **Pd-32** y **Pd-32b** han sido realizados mediante la técnica MALDI de ion positivo de baja resolución. El espectro de **Pd-33** ha sido realizado mediante la técnica ESI de ion positivo de baja resolución. Los valores de los picos más representativos de cada complejo se muestran en la tabla 7.40. En estos casos, los espectros de masas no resultaron de gran ayuda, puesto que sólo se observaba el ion molecular  $[M]^+$  para el complejo **Pd-33**. En el espectro de **Pd-32** el pico de mayor masa corresponde a la pérdida de uno de los cloros, mientras que en el espectro del complejo **Pd-32b** el pico de mayor masa corresponde a la rotura de los puentes cloro del dímero.

masas	$[M]^+$	otros
<b>Pd-32</b>	-	745,2 (100) $[M-Cl]^+$
<b>Pd-32b</b>	-	734,2 (100) $[M_{1/2}]^+$
<b>Pd-33</b>	780,2 (17)	381,3 (100) $[PtPPh_2]^+$

**Tabla 7.40.** Datos de espectrometría de masas para **Pd-32**, **Pd-32b** y **Pd-33**.

Estos complejos también fueron caracterizados en disolución mediante espectroscopia de RMN. La escasa solubilidad de los complejos *nido* **Pd-32b** y **Pd-33** en los disolventes deuterados probados ( $CDCl_3$ ,  $CD_2Cl_2$  y  $DMSO-d_6$ ) sólo permitió el registro del espectro RMN de  $^{31}P$  y el de  $^1H$  con muy mala relación señal/ruido. La mayor solubilidad de **Pd-32** permitió registrar su espectro RMN de  $^{11}B$ .

La presencia de los grupos difenilfosfina e iminofosforano complica la zona aromática de los espectros, debido a que algunas señales aparecen solapadas, dificultando su interpretación. Así, en el espectro de RMN de  $^1H$  del complejo *ciso* **Pd-32** deberían aparecer seis multipletes en la zona aromática, tres de intensidades 6:3:6 para el grupo iminofosforano (*orto*, *para* y *meta*) y otras tres de intensidades 4:2:4 para el grupo difenilfosfino (*orto*, *para* y *meta*). Sin embargo sólo aparecen cinco multipletes de intensidades 4:6:2:7:6 (la señal de intensidad 7 es resultado del solapamiento de los protones en *meta* del grupo  $PPh_2$  y en *para* del grupo  $N=PPh_3$ ) entre 8,32 y 7,51 ppm, lo que demuestra la presencia de ambos grupos. Las señales de los grupos B-H aparecen entre 2,80 y 0,90 ppm como un multiplete ancho poco informativo.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos *nido* **Pd-32b** y **Pd-33** presentan muy mala relación señal/ruido, debido a la baja solubilidad de los compuestos. Así, por ejemplo, la zona aromática muestra, para ambos complejos, multipletes entre 8,50 y 7,00 ppm, aproximadamente, de difícil integración. Sin embargo, estos espectros permiten distinguir la señal debida al hidrógeno puente B-H-B, característico de los compuestos *nido*, ya que aparecen en una zona del espectro en la que estos compuestos no presentan otras señales. Esta señal aparece a -2,13 ppm para **Pd-32b** ( $\text{CDCl}_3$ ) y a -2,85 ppm para **Pd-33** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), demostrando en ambos casos la degradación de *closo* a *nido*.

El espectro de RMN de  $^{11}\text{B}$  del complejo **Pd-32** es muy informativo, ya que el rango en el que aparecen sus cinco señales (-1,4; -5,2; -8,8; -12,0 y -14,8 ppm) es propio de derivados *closo*. Este resultado apoya que el clúster no se ha degradado durante la síntesis, tal como se había sugerido mediante espectroscopia IR. Tal como se ha comentado, no ha sido posible registrar los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de **Pd-32b** y **Pd-33** debido a su baja solubilidad.

En los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  se observan las señales correspondientes a los diferentes núcleos de  $^{31}\text{P}$ , tanto del grupo iminofosforano como del grupo  $\text{PPh}_2$ , tal como se recoge en la tabla 7.41. Los valores que presentan están en todos los casos desapantallados con respecto a los ligandos libres ( $\text{PPh}_2$  5,6 ppm para **32** y 3,5 para **33**;  $\text{N=PPh}_3$  -0,7 para **32** y -0,5 para **33**), lo que demuestra la coordinación (P, N) de los ligandos en los tres complejos de paladio.

$^{31}\text{P}$ RMN	$\text{PPh}_2$	$\text{N=PPh}_n$
<b>Pd-32</b>	49,1	34,1
<b>Pd-32b</b>	74,7	31,9
<b>Pd-33</b>	76,8	37,5

**Tabla 7.41.** Datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  para los complejos **Pd-32**, **Pd-32b** y **Pd-33**.

### 7.3.5.1 Descripción de las estructuras cristalinas **Pd-32b** y **Pd-33**.

Se ha cristalizado los complejos de paladio derivados de los iminofosforanos funcionalizados con fósforo **32** y **33**, complejos **Pd-32b** y **Pd-33**. Estos complejos están relacionados por lo que sus estructuras se discutirán de forma conjunta. Los monocristales del compuesto **Pd-32b** se obtuvieron en el tubo de RMN, por evaporación lenta de una disolución del compuesto en cloroformo deuterado. En el caso del complejo **Pd-33**, se obtuvieron de una mezcla de diclorometano y hexano. La unidad asimétrica del compuesto **Pd-32b** presenta una molécula de cloroformo que no será tenida en cuenta en la discusión.



Las figuras 7.9 (página 260) y 7.10 (página 262) muestran respectivamente perspectivas de los compuestos **Pd-33** y **Pd-32b** con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 7.42. Una selección de distancias y ángulos de enlace para estos compuestos se encuentra recogida, respectivamente, en las tablas 7.43 y 7.44. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las tablas S103-S106, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

Las dos estructuras se describirán por separado aunque sus parámetros estructurales se discutirán de forma conjunta. Estas estructuras se compararán además con las estructuras de los compuestos **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20** discutidos anteriormente (sección 5.3.2.1), que son los compuestos de paladio y platino obtenidos con los derivados *nido*-carborano base de Schiff funcionalizados con fósforo.

	<b>Pd-32b·2(CHCl<sub>3</sub>)</b>	<b>Pd-33</b>
Fórmula empírica	C <sub>66</sub> H <sub>72</sub> B <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> B <sub>9</sub> ClNP <sub>2</sub> SPd
Masa molecular (g/mol)	1708,12	780,77
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Tetragonal
Grupo espacial	Ccca	I41/a
a (Å)	26,9428(12)	36,887(5)
b (Å)	28,3807(13)	36,887(5)
c (Å)	22,4292(11)	12,9984(19)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	17150,6(14)	17686(5)
Z	8	16
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,781	0,622
Tamaño del cristal (mm)	0,42x0,10x0,04	0,33x0,20x0,14
Refl. recogidas/únicas	61432/7859 [R(int)=0,1019]	105688/13698 [R(int)=0,0567]
Datos / restr. / parámetros	7859/0/465	13698/0/438
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	0,916	1,024
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0,0479; wR <sup>2</sup> =0,1066	R1=0,0323; wR <sup>2</sup> =0,0765
Índices R (todos los datos)	R1=0,0926; wR <sup>2</sup> =0,1202	R1=0,0457; wR <sup>2</sup> =0,0811

**Tabla 7.42.** Datos cristalográficos para **Pd-33** y **Pd-32b**.



	Pd-Cl	Pd-N	Pd-P	Pd-S	P=N
<b>Pd-32b</b>	2,3214(11); 2,4775(11)	2,074(3)	2,2052(12)	---	1,612(4)
<b>Pd-33</b>	2,2834(5)	2,0460(13)	2,2317(5)	2,3732(5)	1,6095(14)
	N-C <sub>caja</sub>	P-C <sub>caja</sub>	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub>	P-C <sub>Ph</sub>	
<b>Pd-32b</b>	1,466(6)	1,791(5)	1,567(6)	1,796(5)-1,812(5)	
<b>Pd-33</b>	1,446(2)	1,8181(17)	1,570(2)	1,7976(18)-1,8109(18)	
	Rango C-B	Rango B-B	C <sub>Ph</sub> -S	S-C <sub>Me</sub>	
<b>Pd-32b</b>	1,606(7)-1,757(7)	1,732(9)-1,858(9)	---	---	
<b>Pd-33</b>	1,599(3)-1,772(3)	1,740(3)-1,850(3)	1,7723(18)	1,7953(18)	

**Tabla 7.43.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Pd-32b** y **Pd-33**.

	P-Pd-N	N-Pd-X	X-Pd-Cl	Cl-Pd-P	P-Pd-X
<b>Pd-32b</b>	79,04(10)	101,20(10)	84,45(4)	96,19(4)	167,50(5)
<b>Pd-33</b>	81,48(4)	86,65(4)	95,333(16)	96,230(17)	167,577(16)
	N-Pd-Cl	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -N	C <sub>caja</sub> -C <sub>caja</sub> -P	C <sub>caja</sub> -N-P	
<b>Pd-32b</b>	173,41(10)	110,4(4)	110,6(3)	122,3(3)	
<b>Pd-33</b>	175,23(4)	112,07(13)	111,04(11)	121,21(11)	

**Tabla 7.44.** Selección de ángulos (°) de enlace para **Pd-32b** y **Pd-33**. X= Cl<sup>#1</sup> (**Pd-32b**), S (**Pd-33**).

El complejo **Pd-32b** es una especie molecular, dímera y neutra con dos átomos de paladio en estado de oxidación +2. Las dos partes del dímero están relacionadas por un eje de rotación de orden dos, simultáneamente perpendicular al punto medio de la líneas que unen a los dos átomos de paladio y a los dos átomos de cloro [operación de simetría #1: -x+3/2, -y, z]. Cada átomo de paladio se coordina a un ligando fosfino-iminofosforano carborano que quelata al metal a través de sus átomos dadores de fósforo y azufre, generando un anillo quelato de 5 miembros. Este ligando se coordina bajo su forma *nido*, por lo que actúa como ligando monoaniónico. Cada átomo de paladio completa su coordinación con dos ligandos cloro, que ocupan las otras dos posiciones contiguas y puentean a los dos átomos metálicos, generando un anillo de cuatro miembros [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Cada uno de los átomos de paladio presenta una coordinación *cis*-[NPCL<sub>2</sub>] en una geometría plano-cuadrada distorsionada. El eje de rotación de orden dos hace que los dos átomos dadores de nitrógeno y los dos de fósforo se dispongan hacia lados opuestos con respecto al anillo central [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

El complejo **Pd-33** es una especie molecular, monómera y neutra, en la que un átomo de paladio en estado de oxidación +2 se coordina a los átomos dadores de fósforo, nitrógeno y azufre del derivado *nido* del ligando **33** y a un átomo de cloro. El derivado de *nido*-carborano se comporta como un ligando monoaniónico tridentado quelato (P, N, S), mientras que el ligando cloro se comporta como ligando monoaniónico terminal, ocupando la cuarta posición vacante, en *trans* al átomo de nitrógeno. La coordinación del ligando carborano funcionalizado genera dos anillos

quelato de cinco [coordinación (P, N)] y de seis miembros [coordinación (N, S)]. El átomo de paladio presenta un entorno de coordinación (P, N, S, Cl) en una geometría plano-cuadrada distorsionada. La disposición de los átomos dadores es idéntica a la encontrada para los compuestos **Pd-20** y **Pt-20** (sección 5.3.2.1), que son los análogos de paladio y platino con el ligando base de Schiff funcionalizado con fósforo. Tal como se comentó entonces, esta disposición no es la más habitual para esta combinación de átomos dadores (azufre en *trans* al cloro), y se da casos en los que los ligandos la fuerzan, como en este caso.

En ambos casos, **Pd-32b** y **Pd-33**, las mayores fuentes de distorsión con respecto a la geometría regular son la implicación del átomo metálico en la formación de anillos. Así, la formación del anillo quelato de cinco miembros por la coordinación (P, N) del ligando carborano es la principal fuente de distorsión en ambos casos, ya que da lugar a ángulos quelato P-Pd-N de en torno a 80° [79,04(10)° para **Pd-32b** y 81,48(4)° para **Pd-33**]. La formación de estos anillos quelato fuerza el acercamiento de los dos átomos dadores, nitrógeno y fósforo. Esto se refleja en los valores de los ángulos C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>-N y C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub>-P, que están en las dos estructuras en torno a 110° (ver valores individuales en tabla 7.44), ligeramente más cerrados que los valores en torno a 115° encontrados en los ligandos libres **32** y **33**. Este anillo quelato [Pd1-N1-C1<sub>caja</sub>-C2<sub>caja</sub>-P2] presenta conformación de sobre, ya que los cuatro átomos del ligando carborano N1-C1<sub>caja</sub>-C2<sub>caja</sub>-P2 se mantienen planos debido a la rigidez del grupo carborano [rms: 0,0036 Å para **Pd-32b** y rms: 0,0323 Å para **Pd-33**] y forman un ángulo de 40,1(2)° (**Pd-32b**) y 32,53(7)° (**Pd-33**) con el plano de enlace N1-Pd1-P2. Estos anillos quelato son muy similares a los anillos quelato (P, N) de seis miembros que se describieron para los compuestos de paladio y platino **Pd-20** y **Pt-20**, con bases de Schiff funcionalizadas con fósforo. En aquellos casos, la conformación del quelato también era de sobre, con ángulos de en torno a 39° para los dos compuestos (sección 5.3.2.1).

En el caso del dímero **Pd-32b**, la implicación del átomo de paladio en el ciclo de cuatro miembros [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] es la otra fuente principal de distorsión, ya que genera un ángulo Cl1-Pd1-Cl1<sup>#1</sup> de 84,45(4)°, también algo alejado del valor teórico de 90°. La formación de los dos anillos alternos en **Pd-32b** también afecta a la planaridad del átomo metálico, ya que el fragmento N1-Pd1-P2 está girado 13,81(8)° respecto al fragmento Cl1-Pd1-Cl1<sup>#1</sup>, lo que hace que los cuatro átomos dadores y el átomo metálico se desvíen ligeramente de la planaridad (rms: 0,1511 Å). El anillo de cuatro miembros [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] no es plano, lo que hace que los planos de enlace de los dos átomos de paladio equivalentes por simetría formen un ángulo de 53,50(3)°.

En el caso del compuesto mononuclear **Pd-33**, la otra fuente de distorsión es la formación del anillo quelato de seis miembros por coordinación (N, S) del ligando *nido*-carborano funcionalizado, lo que se refleja en el ángulo quelato N-Pd-S, de 101,20(10)°. Sin embargo, la formación de dos anillos contiguos no afecta a la planaridad, como lo hacía la formación de dos anillos alternos en **Pd-32b**. Así, en este caso, los cuatro átomos dadores (N, P, S, Cl) se mantienen totalmente planos (rms: 0,0011 Å) con el átomo de paladio sólo 0,0815(4) Å por encima de ese plano.

Con respecto a las distancias de enlace, las diferencias mayores entre los compuestos de estudio **Pd-32b** y **Pd-33** se dan, obviamente, en las distancias paladio-cloro. La distancia de enlace Pd-Cl encontrada en **Pd-33**, 2,2834(5) Å, es casi idéntica a las encontradas para **Pd-20** y **Pt-20**, que eran valores habituales para un enlace Pd-Cl terminal en *trans* a un nitrógeno imínico. Los valores de las distancias Pd-Cl encontradas en **Pd-32b**, 2,3214(11) y 2,4775(11) Å, son más largas por la formación de puentes entre dos átomos de paladio. Como puede observarse, el puente es asimétrico, siendo ésta la situación más habitual encontrada para otros dímeros con un anillo central [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. De hecho, el análisis de las estructuras depositadas en la base de datos CSD (536 resultados) revela que en la situación más habitual, una de las distancias Pd-Cl está entre 2,32 y 2,34 Å y la otra entre 2,42 y 2,45 Å, valores similares a los encontrados en nuestro dímero **Pd-32b**.

El resto de las distancias de enlace [Pd-N, Pd-P y Pd-S], se ven sólo ligeramente afectadas por la diferencia en los grupos en posición *trans* y presentan valores similares. Además, estos valores son similares a los encontrados en los compuestos **Pd-20** y **Pt-20**, descritos anteriormente (sección 5.3.2.1).

El análisis de las distancias de enlace indica que la presencia del grupo *nido*-carborano en el esqueleto del ligando no afecta a los parámetros estructurales que implican al átomo de paladio.

Con respecto a los parámetros estructurales del ligando derivado de *nido*-carborano, cabe destacar el (esperable) alargamiento del enlace iminofosforano, P=N, que se incrementa en unos 0,030 Å por coordinación del nitrógeno al metal, pasando de valores en torno a 1,580 Å en los ligandos libres a valores en torno a 1,610 Å en los complejos.

Las distancias de enlace P-C y las distancias dentro de la caja del carborano se ven muy influenciadas por el cambio de *closa* a *nido*, tal como se vio en el caso de los complejos con bases de Schiff con fósforo **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20**. Tal como se describió entonces, la variación más significativa en las distancias P-C se da entre el fósforo y el

carbono de la caja, que experimenta una gran reducción. Así, nuestros compuestos presentan valores de 1,791(5) Å (**Pd-32b**) y 1,8181(17) Å (**Pd-33**), similares al rango 1,8088(17)-1,820(14) Å encontrado para **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20**, y considerablemente menores a los de los ligandos de partida, 1,8764(17) Å (**32**) y 1,858(2) y 1,866(2) Å (**33**). Los parámetros estructurales de la caja del carborano (distancias C-C, C-B y B-B) son también los propios de los grupos *nido*-carborano modulados por la coordinación de los átomos dadores al metal. Las distancias C<sub>caja</sub>-C<sub>caja</sub> presentan valores de 1,567(6) Å (**Pd-32b**) y 1,570(2) Å (**Pd-33**), casi idénticas a las encontradas en **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20** [rango 1,562(18)-1,61(2) Å] y mucho menores que las que presentan los ligandos libres, 1,785(2) Å (**32**) y 1,828(3) y 1,778(3) Å (**33**). Esta reducción es, en mayor medida, debida a la implicación del grupo fosfina en la coordinación al metal que al paso de *closo* a *nido*. Efectos estructurales más claros del paso de *closo* a *nido* se ven en las distancias C-B que implican a la cara abierta C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, que presentan valores más bajos que los ligandos libres, o en los valores de las distancias B-B de esa cara, que presentan valores más altos que los ligandos libres. Los valores particulares son muy parecidos a los que presentan los grupos *nido* de los complejos derivados de bases de Schiff funcionalizadas **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20**.

A lo largo de la exposición se ha visto que la estructura del compuesto mononuclear **Pd-33** es similar a la de los complejos de paladio y platino con bases de Schiff funcionalizadas con fósforo, **Pd-20** y **Pt-20**. Una pequeña diferencia es la disposición del metilo del grupo tioéter. En los complejos isoestructurales **Pd-20** y **Pt-20**, el carbono del grupo metilo se dispone hacia fuera del plano que forman el anillo fenilo y el átomo de azufre, a 1,674(4) Å del plano en **Pd-20** (ver figura 5.6b, página 159) y a 1,588(4) Å en **Pt-20** (ver figura 5.7, página 162). En el caso de **Pd-33** el carbono del grupo metilo se dispone casi coplanar con el plano del anillo fenilo y el átomo de azufre (rms: 0,0109 Å), a sólo 0,160(3) Å de este plano (ver figura 7.9, página 260).

## 8 Conclusiones.

- 1 Se ha utilizado la reacción aza-Wittig para la síntesis de las bases de Schiff derivadas de *orto*-carborano **9-15**. Este método implicó la síntesis previa del aldehído C-formil-*o*-carborano **1**, mediante un método descrito en la bibliografía, y de los iminofosforanos **2-8**, mediante la reacción de Kirsanov. La obtención de las bases de Schiff propuestas, con rendimientos muy buenos, demuestra que la reacción aza-Wittig es buen método para la síntesis de carboranil-iminas. Estos estudios permiten concluir que este método es más adecuado para obtener este tipo de compuestos que la reacción clásica entre un aldehído y una amina primaria, que en el campo de los carboranos presenta una serie de limitaciones conocidas. Además, también queda demostrada la compatibilidad de este método con diversos grupos funcionales (disulfuro, diselenuro, hidroxilo, NH-tosilo). Todas las bases de Schiff obtenidas fueron caracterizadas mediante las técnicas habituales (análisis elemental, espectroscopía IR, espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ , espectrometría de masas). Las estructuras cristalinas de todos los derivados, excepto **14**, fueron estudiadas mediante difracción de rayos X.
- 2 Se llevaron a cabo estudios sobre la estabilidad de las bases de Schiff sintetizadas. Estos estudios demuestran que la presencia del grupo imino adyacente a un grupo *orto-closo*-carborano promueve su degradación al derivado abierto *nido*, tal como sugieren otros estudios recogidos en la bibliografía. De esta forma, se preparó el compuesto *nido*-**11** por tratamiento del compuesto **11** en metanol a reflujo. El estudio de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X, demostró que el compuesto *nido*-**11** presenta una estructura zwitteriónica o de cargas separadas, con el grupo imino protonado y la carga negativa localizada sobre la cara abierta  $\text{C}_2\text{B}_3$ .
- 3 Se obtuvo la amina **11A** por reducción del grupo imino del compuesto **11** con cianoborohidruro sódico. El compuesto **11A** fue caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X. La obtención de esta amina nos permitió ampliar los estudios de estabilidad llevados a cabo con las bases de Schiff. Así, la estabilidad de la amina **11A** en metanol a reflujo demuestra que la presencia del grupo imino es fundamental para aumentar la susceptibilidad de la unidad *o*-carborano a la degradación a *nido* en medio neutro.

- 4 La reducción de los grupos disulfuro y diselenuro de las bases de Schiff **12** y **14** con trifenilfosfina, nos permitió obtener el derivado benzotiazol **16** y el derivado benzoselenazolina **17**. El aislamiento del derivado benzoselenazolina fue inesperado, ya que estos compuestos suelen evolucionar a los derivados benzoselenazol, tal como se observó para el derivado de azufre, que se aísla como el benzotiazol esperado. Estos compuestos son los primeros ejemplos descritos de derivados de *o*-carborano de este tipo.
- 5 Se ha demostrado que el grupo benzotiazol del derivado **16** promueve la degradación de *closo* a *nido* en las mismas condiciones que los derivados base de Schiff. Estos estudios completan los estudios de estabilidad, y permiten concluir que un grupo C=N adyacente a carborano, tanto de un grupo imino como benzotiazol, promueve la degradación de la caja de carborano de *closo* a *nido*.
- 6 Se sintetizaron las imino-fosfinas **18-22** por funcionalización con un grupo difenilfosfina del carbono de la caja sin sustituir de los precursores base de Schiff **9**, **10**, **11**, **13** y **15**. Todos los compuestos se obtuvieron con rendimientos altos. En todos los casos, excepto **19**, fue posible estudiar sus estructuras cristalinas por difracción de rayos X.
- 7 Se sintetizó el benzotiazol-fosfina **23** por funcionalización del grupo C<sub>caja</sub>-H sin sustituir del derivado benzotiazol **16**, siguiendo un método similar al usado para obtener los derivados imino-fosfina **18-22**. La estructura del derivado **23** se estudió mediante difracción de rayos X.
- 8 Se trató de obtener el derivado fosfito del compuesto **10**, por reacción de éste con clorodifenilfosfina en presencia de trietilamina, en tolueno a reflujo. De forma inesperada, la reacción dio lugar al compuesto **24**, producto de la inserción del grupo difenilfosfina sobre el carbono del grupo imino. De esta forma, el grupo imino se reduce a amino, generándose un centro quiral sobre ese átomo de carbono. Además, el grupo difenilfosfina se encuentra oxidado. El estudio de la estructura cristalina de este compuesto **24** resultó fundamental para su caracterización, ya que el producto era inesperado. Estos estudios indican que el producto **24** se obtiene como una mezcla racémica. Se ha propuesto un mecanismo de formación del compuesto **24** que implica la formación en una primera etapa del fosfito esperado, que evoluciona transfiriendo el grupo difenilfosfina de forma intramolecular al carbono del grupo imino. La elaboración al aire de la reacción produce la oxidación del grupo difenilfosfina, generándose el compuesto aislado **24**. La formación del

producto final parece resultado del efecto electrón atrayente del grupo C-carboranilo, que activa al carbono del grupo imino para recibir el ataque nucleófilo intramolecular.

- 9 Dado que a menudo se compara el efecto electrón-atrayente de un grupo C-carboranilo con el de un fenilo perfluorado, se llevó a cabo la síntesis de la base de Schiff **2-[(2,3,4,5,6-pentafluorobenciliden)amino]fenol**, para comparar su comportamiento con el de la base de Schiff **10**. La reacción entre la base de Schiff perfluorada con clorodifenilfosfina en presencia de trietilamina, en tolueno a reflujo, dio lugar al compuesto **24b**, cuyo análisis estructural por difracción de rayos X reveló que se trataba del producto resultado del ataque del grupo difenilfosfina al carbono del grupo imino, de forma similar a lo ocurrido en la formación del compuesto **24**. Este ataque produce también un centro quiral sobre el carbono, aunque los análisis indican que el compuesto se obtiene como una mezcla racémica. En este caso, se produce además una ciclación intramolecular, por ataque del grupo fenolato a la posición *orto* del anillo perfluorado. Este resultado demuestra que el efecto electrón-atrayente del grupo C-carboranilo es similar al de un anillo fenilo perfluorado, si bien la reactividad propia del grupo perfluorofenilo hace que los productos finales sean diferentes.
- 10 Combinando las estrategias de obtención del derivado imino-fosfina **19** y del derivado inesperado **24**, se sintetizó el compuesto **25**, haciendo reaccionar el derivado litiado de la base de Schiff **10** con dos equivalentes de clorodifenilfosfina. Los estudios de difracción de rayos X indicaron que el compuesto **25** es el compuesto esperado, es decir, el derivado **24** funcionalizado sobre el otro carbono de la caja de carborano con un grupo difenilfosfina. El compuesto **25** presenta también un centro quiral, aunque se obtiene como una mezcla racémica.
- 11 Se obtuvieron derivados organoestánicos de los ligandos base de Schiff **9**, **11** y **13** y del benzotiazol **16**. Los ligandos **9** y **13** fueron funcionalizados con un grupo trimetilestaño, mientras que los ligandos **11** y **16** fueron funcionalizados con grupos trimetilestaño y clorodimetilestaño. Todos los derivados de estaño obtenidos fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X. Estos estudios nos permiten concluir que sólo en los derivados de clorodimetilestaño se puede proponer la existencia de un enlace estaño-nitrógeno (imino o benzotiazol), dando lugar a complejos con geometría bipiramidal trigonal distorsionada. En el caso de los derivados de



trimetilestaño, sólo puede proponerse una interacción intramolecular Sn...N, por lo que la geometría debe describirse como tetraédrica distorsionada.

- 12 Se sintetizaron el complejo de paladio **Pd-12** y los complejos de platino **Pt-12** y **Pt-14** a partir de los ligandos base de Schiff disulfuro **12** y diselenuro **14**. Para ello se escogieron los precursores con el metal en estado de oxidación (0),  $[M(PPh_3)_4]$ ; M=Pd, Pt, los cuales dieron lugar a la formación de los complejos a través de un primer proceso de adición oxidante del enlace dicalcogenuro al metal. Los tres complejos fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X. El análisis estructural junto con el resto de las técnicas de caracterización indican que los derivados de azufre **Pd-12** y **Pt-12** son especies mononucleares en las que el metal se coordina a un ligando terminal trifenilfosfina y a un ligando carborano dianiónico que se comporta como tridentado quelato (S, N, B), presentando metalación sobre uno de los átomos de boro de la caja de carborano. Se ha podido establecer que la metalación en el caso del compuesto **Pd-12** ocurre sobre la posición esperada B3, mientras que en el caso del derivado **Pt-12** la metalación ocurre sobre la posición inesperada B4. Estos complejos **Pd-12** y **Pt-12** representan los primeros ejemplos conocidos de complejos de paladio y platino con entorno de coordinación  $[M(BNSP)]$ , M= Pd, Pt. El análisis estructural del complejo **Pt-14**, reveló que el átomo de platino se coordina en este caso a dos ligandos trifenilfosfina y a dos ligandos terminales selenolato derivados del disulfuro **14**, en disposición *trans*. El aislamiento de estos tres compuestos permite concluir que la coordinación del nitrógeno al átomo metálico después de la primera etapa de adición oxidante del enlace dicalcogenuro al metal, es fundamental para producir la evolución al derivado metalado sobre uno de los boros de la caja.
- 13 Se ha propuesto una racionalización del proceso de formación de los derivados **Pd-12**, **Pt-12** y **Pt-14**, que implica una primera etapa de adición oxidante del grupo dicalcogenuro al átomo metálico, lo que da lugar al *cis*-bis(calcoogenato) cinético. La no coordinación del nitrógeno del grupo imino al átomo metálico resulta en la isomerización del derivado cinético *cis* al derivado termodinámico *trans*, tal como ocurre con el derivado selenolato **Pt-14**. En el caso de los derivados tiolato **Pd-12** y **Pt-12**, la coordinación del nitrógeno imínico favorece la interacción con un grupo B-H de la caja de carborano adyacente, lo que da lugar a su metalación, probablemente mediante un mecanismo de activación concertado.



- 14 Se han sintetizado los derivados platina-carborano **Pt-9**, **Pt-11** y **Pt-13** por reacción de los ligandos base de Schiff **9**, **11** y **13** con el precursor tetrakis(trifenilfosfino)platino(0). Los tres compuestos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, lo que demostró que se trataba de los derivados platina-carborano, en los que el ligando *closo* se ha degradado al dianión abierto *nido* dicarballuro. En los tres casos, el átomo de platino está en estado de oxidación +2 y se coordina a la cara abierta  $C_2B_3$  del anión dicarballuro derivado de las bases de Schiff **9**, **11** y **13**, completando su esfera de coordinación con dos coligandos trifenilfosfina. Ninguno de los átomos dadores de las ramas laterales de los ligandos se coordinan al centro metálico. Las reacciones con el precursor análogo de paladio dan lugar a la recuperación de los reactivos de partida, lo que apoya que el reactivo de platino en estado de oxidación (0), más nucleófilo que el análogo de paladio (0), juega un papel fundamental en la degradación de la caja de *closo* a *nido*.
- 15 Se han sintetizado los complejos de paladio **Pd-18**, **Pd-20** y **Pd-21** por reacción de los derivados imino-fosfina **18**, **20** y **21** con el precursor  $[PdCl_2(PhCN)_2]$ . También se sintetizó el complejo de platino **Pt-20**, con fines comparativos, haciendo reaccionar el ligando **20** con el precursor metálico  $[PtCl_2(MeCN)_2]$ . La caracterización de los complejos, incluyendo el estudio estructural por difracción de rayos X de los compuestos **Pd-18**, **Pd-20** y **Pt-20**, muestra que los cuatro compuestos son complejos mononucleares plano-cuadrados en los que el átomo metálico de coordina a un ligando aniónico cloro y a las tres posiciones de coordinación (P, N, X) del derivado aniónico *nido* de los ligandos **18** (X= O), **20** (X= S) y **21** (X= Se). Estos resultados permiten concluir que la coordinación simultánea al átomo metálico de los dos grupos neutros conectados a los carbonos de la unidad carborano (grupos iminofosforano y fosfina), promueve la degradación de la caja de *closo* a *nido*, dando lugar a un ligando aniónico tridentado.
- 16 Se han sintetizado el complejo de paladio **Pd-23** por reacción del ligando benzotiazol-fosfina **23**, con el precursor  $[PdCl_2(PhCN)_2]$ . Las distintas técnicas espectroscópicas usadas en la caracterización del compuesto nos han permitido proponer la estructura dímera  $[Pd(\mu-Cl)(nido-23-\kappa^2P,N)]_2$  en la que los átomos metálicos se coordinan a las dos posiciones de coordinación del derivado *nido* del ligando **23**. Este resultado permite concluir que la coordinación quelato (P, N) del ligando benzotiazol-fosfina **23**, favorece su

degradación al derivado aniónico *nido*, al igual que ocurría con los derivados imino-fosfina.

- 17 Se sintetizaron los iminofosforanos derivados de *o*-carborano **26** y **27** mediante la reacción de Staudinger. Esta reacción se llevó a cabo entre el precursor 1-azido-*o*-carborano, obtenido previamente por reacción de carboranil-litio con tosilazida, y trifenilfosfina (**26**) u *o*-(metiltiofenil)difenilfosfina (**27**). Los dos compuestos fueron caracterizados usando las técnicas habituales, incluyendo estudios estructurales mediante difracción de rayos X.
- 18 Se llevaron a cabo estudio de estabilidad de los iminofosforanos **26** y **27**. Estos estudios indican que los compuestos permanecen inalterados en las condiciones en las que los derivados base de Schiff y benzotiazol se degradan a los derivados abiertos *nido* (metanol a reflujo). Este resultado permite concluir que el grupo iminofosforano no promueve la degradación a los derivados *nido*, a diferencia de los derivados base de Schiff o benzotiazol.
- 19 Los estudios de estabilidad de los derivados iminofosforano **26** y **27** se completaron realizando experimentos de hidrólisis ácida del grupo iminofosforano. Estos estudios demostraron que estos compuestos permanecen inalterados en las condiciones en las que los grupos iminofosforano suelen hidrolizarse. De esta forma, se demostró que el grupo *o*-carborano le confiere una resistencia inusual al grupo iminofosforano.
- 20 Se ha funcionalizado el iminofosforano **26** por reacción entre su derivado litiado y azufre. Se ha demostrado que la reacción da lugar al derivado tiol **28**, al disulfuro **29** y al trisulfuro **30** en distintas proporciones, pudiéndose controlar la producción mayoritaria del derivado disulfuro o trisulfuro con el número de equivalentes de azufre usados. En el caso del iminofosforano **27**, se optimizó la producción del derivado disulfuro **31** mediante una variante en el método sintético. Los cuatro derivados funcionalizados con azufre, compuestos **28-31**, fueron caracterizados mediante las técnicas habituales, incluyendo el estudio de la estructura cristalina de todos ellos.
- 21 Los iminofosforanos **26** y **27** se funcionalizaron con grupos difenilfosfina sobre el otro carbono de la caja, dando lugar a los iminofosforanos-fosfina **32** y **33**. La funcionalización se llevó a cabo por reacción entre los correspondientes derivados litiados y clorodifenilfosfina. Los dos compuestos fueron

caracterizados mediante las técnicas habituales, incluyendo su estudio estructural mediante difracción de rayos X.

- 22 Se sintetizaron los derivados organoestánicos **Sn-26** y **Sn-26b** a partir del iminofosforano **26**. El análisis por difracción de rayos X de los dos compuestos indica que tanto el derivado de trimetilestano **Sn-26** como el derivado de clorodimetilestano **Sn-26b** presentan coordinación cuatro en un entorno tetraédrico distorsionado, si bien en el caso del compuesto **Sn-26b** se puede proponer una interacción intramolecular débil entre el átomo de estaño y el nitrógeno del grupo iminofosforano.
- 23 Los ligandos iminofosforano **29** y **31**, funcionalizados con un grupo disulfuro sobre uno de los carbonos de la caja de carborano, se hicieron reaccionar con los precursores de paladio y platino cero  $[M(PPh_3)_4]$ ,  $M = Pd, Pt$ . La caracterización de los compuestos obtenidos con paladio, compuestos **Pd-29** y **Pd-31**, incluyendo la estructura cristalina de **Pd-29**, indican que se trata de compuestos mononucleares plano-cuadrados en los que el átomo de paladio se coordina a un ligando terminal trifenilfosfina y a dos grupos tiolato en disposición *trans* derivados del disulfuro de partida, **29** o **31**. El átomo de paladio completa su coordinación con una interacción pseudoagóstica con un grupo B-H de la caja. La caracterización de los complejos obtenidos con platino, **Pt-29** y **Pt-31**, incluyendo la estructura cristalina de ambos, muestra que en estos casos el átomo de platino se coordina a dos ligandos neutros trifenilfosfina terminales y al correspondiente ligando iminofosforano-carborano (**29** o **31**), que se comporta como un ligando dianiónico bidentado quelato (S, B). Los ligandos carborano han sufrido procesos de metalación sobre la caja, lo que produce metalaciclos de cuatro miembros. En ambos casos, las estructuras indican que la posición metalada es la posición esperada B3.
- 24 Se ha propuesto una racionalización del proceso de obtención de los derivados de paladio y platino con los ligandos **29** y **31**. El proceso propuesto implica una primera etapa de adición oxidante del grupo disulfuro al metal, lo que da lugar al bis-tiolato cinético en disposición *cis*. La pérdida de una fosfina permite establecer una interacción pseudoagóstica con un grupo B-H de la caja de carborano. En el caso de los derivados de paladio, **Pd-29** y **Pd-31**, la reacción queda detenida en este punto, mientras que en el caso de los derivados de platino el carácter más nucleófilo del platino le permite completar la metalación, dando lugar a los complejos finales **Pt-29** y **Pt-31**.

- 25 Se sintetizaron los complejos de paladio **Pd-5** y **Pd-7**, derivados de los iminofosforanos orgánicos **5** y **7** para establecer comparaciones con los derivados análogos de carborano **Pd-29** y **Pd-31**. Los estudios de difracción de rayos X muestran que en ambos casos el átomo de paladio se coordina a un ligando neutro trifenilfosfina y a un ligando iminofosforano-calcogenato, derivado del disulfuro **5** o del diselenuro **7**, que actúa como ligando dianiónico tridentado quelato (C, N, E) E= S, Se. En estos casos, el nitrógeno del grupo iminofosforano coordina al átomo metálico, lo que resulta en la metalación de uno de los anillos fenilo. La comparación de estas estructuras con las de los complejos de paladio y platino con los ligandos análogos de carborano **29** y **31**, sin coordinación metal-nitrógeno, permite concluir que es la unidad *orto*-carborano la que reduce el carácter coordinante del átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano.
- 26 Se han realizado experimentos de intercambio de ligandos entre el complejo con interacción pseudoagóstica **Pd-29** y las difosfinas 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) y 1,2-bis(difenilfosfino)metano (dppm), aislándose los complejos **Pd-29-dppe** y **Pd-29-dppm**. La caracterización de los complejos, incluyendo el estudio de sus estructuras cristalinas por difracción de rayos X, indica que los dos complejos son especies mononucleares en las que el átomo de paladio se coordina a dos ligandos tiolato monodentados terminales que ocupan posiciones contiguas y a un ligando neutro difosfina que se comporta como bidentado quelato (P, P). La coordinación de la difosfina desplaza al ligando trifenilfosfina y fuerza la disposición *cis* de los ligandos tiolato, eliminando la interacción pseudoagóstica.
- 27 El complejo **Pd-29-dppe** reacciona con electrófilos, produciendo la funcionalización del grupo tiolato coordinado al átomo de paladio. Por reacción de **Pd-29-dppe** con diclorometano se aisló el derivado tioéter **34**, con un grupo clorometilo sobre el átomo de azufre, mientras que por reacción con yoduro de metilo se aisló el derivado tioéter **35**, con un grupo metilo sobre el azufre. Los dos compuestos **34** y **35** fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X. Hay que destacar que el derivado **Pd-29-dppm** no muestra esta reactividad, manteniéndose inalterado en las mismas condiciones, lo que demuestra que la presencia del ligando dppe es fundamental para que el proceso tenga lugar.
- 28 Los iminofosforanos-fosfina **32** y **33** se hicieron reaccionar con el precursor  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ , aislándose los complejos **Pd-32** y **Pd-33**. Estos complejos

fueron caracterizados mediante difracción de rayos X. La caracterización muestra que el complejo **Pd-33** es el complejo mononuclear plano-cuadrado en el que el átomo de paladio se coordina a un ligando terminal cloro y a las tres posiciones de coordinación (P, N, S) del derivado *nido* del ligado **33**. Al igual que se observó con los derivados imino-fosfina, la coordinación quelato de los dos grupos neutros conectados a la unidad carborano favorece su degradación al derivado abierto *nido*. En el caso de la reacción con el ligando **32**, fue posible aislar el aducto de cloruro de paladio con el ligando **closo-32** con coordinación quelato (P, N), **Pd-32**. Este compuesto evoluciona en disolventes nucleófilos al dímero  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{nido-32-}\kappa^2\text{P,N})]_2$ , **Pd-32b**, en el que las cajas de carborano se han degradado a las especies aniónicas *nido*. Este resultado apoya la propuesta de estructura dímica sugerida para el complejo **Pd-23**, con un ligando *nido* benzotiazol-fosfina.





## 9 Bibliografía.

- <sup>1</sup> R. N. Grimes. *Carboranes*; Academic Press: New York, Second Edition, **2011**.
- <sup>2</sup> A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *JACS*, **1960**, 82, 6909.
- <sup>3</sup> D. Grafsteiw, J. Dvorak, *JACS*, **1963**, 1128-1133.
- <sup>4</sup> S. Papetti, T. L. Heying, *JACS*, **1964**, 86, 2295.
- <sup>5</sup> D. M. Murphy, M. P. Mingos, J. M. Forward, *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3, 67.
- <sup>6</sup> J. Plešek, S. Hermánek, B. Stibr, *J. Less Common Met.*, **1979**, 67, 225.
- <sup>7</sup> L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1968**, 1353.
- <sup>8</sup> V. N. Kalinin, N. I. Kobel'kova, L. I. Zakharkin, *Zh. Obshch. Khim.*, **1980**, 50, 919.
- <sup>9</sup> A. M. Spokoyny, C. W. Machan, D. J. Clingerman, M. S. Rosen, M. J. Wiester, R. D. Kennedy, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, C. A. Mirkin, *Nature Chemistry*, **2011**, 3, 590.
- <sup>10</sup> R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *JACS*, **1964**, 86, 1642-1643.
- <sup>11</sup> B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, T. Bauer, R. Kempe, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 3238-3251.
- <sup>12</sup> (a) M.A. Fox, W.R. Gill, P.L. Herbertson, J.A.H. MacBride, K. Wade, *Polyhedron*, **1996**, 15, 565-571; (b) M.A. Fox, K. Wade, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 573, 279-291; (c) T. D. Getman, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3422-3423; (d) J. Yoo, J. W. Hwang, Y. Do, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 568-570; (e) A. F. Armstrong, J. F. Valliant, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46 (6), 2148-2158; (f) H. Lee, T. Onak, J. Jaballas, U. Tran, T. U. Truong, H. T. To, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 289, 11-19; (g) Y. Nie, Y. Wang, J. Miao, D. Bian, Z. Zhang, Y. Cui, G. Sun, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 5083-5094.
- <sup>13</sup> F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 503, 193-203.
- <sup>14</sup> A. R. Popescu, F. Teixidor, C. Viñas, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 269, 54-84.
- <sup>15</sup> L. I. Zakharkin, V. S. Kirillova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1975**, 2484.
- <sup>16</sup> J. J. Schaeck, S. B. Kahl, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 204.
- <sup>17</sup> M. Gao, Y. Tang, M. Xie, C. Qian, Z. Xie, *Organometallics*, **2006**, 25, 2578-2584.
- <sup>18</sup> J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, K. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 232, 173-230.
- <sup>19</sup> M. Scholz, E. Hey-Hawkins, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 7035-7062.
- <sup>20</sup> M. G. Davidson, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, I. S. Neretin, K. Wade, *Chem. Commun.*, **1999**, 1649.
- <sup>21</sup> B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, T. Bauer, R. Kempe, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 3238.
- <sup>22</sup> C. E. Willans, C. A. Kilner, M. A. Fox, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 10644.
- <sup>23</sup> A. Franken, J. D. Kennedy, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 52-54.
- <sup>24</sup> B. Brellochs, en: M.G. Davidson, A.K. Hughes, T.B. Marder, K. Wade (Eds.), *Contemporary Boron Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, **2000**, pp. 212-214.
- <sup>25</sup> F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, M. López, J. Casabó, *Organometallics*, **1993**, 12, 3766-3768.
- <sup>26</sup> W. E. Hill, W. Levason, C. A. McAuliffe, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 244.

- <sup>27</sup> (a) L. I. Zakharkin, G. G. Zhigareva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1965**, 5, 932; (b) H. D. Smith, Jr., *JACS*, **1965**, 87, 1817.
- <sup>28</sup> (a) S. A. Baker, W. E. Hill, C. A. McAuliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 1387; (b) O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1601.
- <sup>29</sup> J. G. Contreras, L. M. Silva-Trivino, M. E. Softs, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 114, 51.
- <sup>30</sup> W. E. Hill, B. G. Rackley, L. M. Silva-Trivino, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 75, 51.
- <sup>31</sup> F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 509, 139-150.
- <sup>32</sup> (a) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 993-995; (b) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1361-1366.
- <sup>33</sup> C. Viñas, M. M. Abad, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 555, 17-23.
- <sup>34</sup> S. Paavola, R. Kivekäs, F. Teixidor, C. Viñas, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 606, 183-187.
- <sup>35</sup> F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2645-2650.
- <sup>36</sup> F. Teixidor, R. Benakki, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5916-5919.
- <sup>37</sup> F. Teixidor, R. Benakki, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics*, **1998**, 17, 4630-4633.
- <sup>38</sup> T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, H. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1089-1092.
- <sup>39</sup> (a) U. Kusari, Y. Li, M. G. Bradley, L. G. Sneddon, *JACS*, **2004**, 126, 8662-8663; (b) Y. Li, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9193-9202.
- <sup>40</sup> M. E. El-Zaria, K. Keskar, A. R. Genady, J. A. Ioppolo, J. McNulty, J. F. Valliant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 5156-5160.
- <sup>41</sup> H. Nakamura, L. Tasaki, D. Kanoh, S. Sato, H. S. Ban, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 4941-4944.
- <sup>42</sup> (a) A. N. Kashin, K. P. Butin, V. I. Stanko, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1969**, 9, 1917; (b) L. A. Leites, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 279-323.
- <sup>43</sup> a) F. A. Gomez, S. E. Johnson, M. F. Hawthorne, *JACS*, **1991**, 113, 5915-5917; b) F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *JOC*, **1992**, 57, 1384-1390.
- <sup>44</sup> C. Viñas, R. Benakki, F. Teixidor, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3844-3845.
- <sup>45</sup> P. Dozzo, R. A. Kasar, S. B. Kahl, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8053-8057.
- <sup>46</sup> A. S. Batsanov, M. A. Fox, J. A. K. Howard, K. Wade, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 597, 157-163.
- <sup>47</sup> (a) K. Ohta, T. Goto, Y. Endo, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 483-485; (b) K. Ohta, T. Goto, Y. Endo, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8569-8573.
- <sup>48</sup> R. Coult, M. A. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. MacBride, K. Wade, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 462, 19-29.
- <sup>49</sup> S. Kwon, K.-R. Wee, Y.-J. Cho, S. O. Kang, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 5953-5960.



- <sup>50</sup> S. V. Svidlov, O. A. Varzatskii, T. V. Potapova, A. V. Vologzhanina, S. S. Bukalov, L. A. Leites, Y. Z. Voloshin, Y. N. Bubnov, *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, *43*, 142-145.
- <sup>51</sup> A. V. Safronov, Y. V. Sevryugina, S. S. Jalisatgi, R. D. Kennedy, C. L. Barnes, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 2629-2637.
- <sup>52</sup> F. Teixidor, G. Barberá, A. Vaca, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Oliva, C. Viñas, *JACS*, **2005**, *127*, 10158-10159.
- <sup>53</sup> A. Herzog, A. Maderna, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5* (4), 1212-1217.
- <sup>54</sup> X. Zhang, X. Tang, J. Yang, Y. Li, H. Yan, V. I. Bregadze, *Organometallics*, **2013**, *32*, 2014-2018.
- <sup>55</sup> J. S. Andrews, J. Zayas, M. Jones, Jr., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3715-3716.
- <sup>56</sup> Z. Zheng, W. Jiang, A. A. Zinn, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2095-2100.
- <sup>57</sup> R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *JOC*, **1996**, *61*, 9041-9044.
- <sup>58</sup> A. Vaca, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Dalton Trans.*, **2006**, 4884-4885.
- <sup>59</sup> S. Kongpricha, H. Schroeder, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 2449.
- <sup>60</sup> K. Z. Kabytaev, A. V. Safronov, S. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *749*, 106-108.
- <sup>61</sup> A. Himmelsbach, M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2012-2024.
- <sup>62</sup> (a) K. Ohta, H. Yamazaki, Y. Endo, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 1646-1651; (b) A. V. Puga, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, C. Viñas, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2252-2254; (c) A. M. Spokoyny, T. C. Li, O. K. Farha, C. W. Machan, C. She, C. L. Stern, T. J. Marks, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5339-5343.
- <sup>63</sup> M. J. Bayer, A. Herzog, M. Diaz, G. A. Harakas, H. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2732-2744.
- <sup>64</sup> L. I. Zakharkin, V. A. Ol'shevskaya, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1991**, *21* (667), 1041-1046.
- <sup>65</sup> V. I. Bregadze, V. Ts. Kampel, N. N. Godovikov, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *112*, 249.
- <sup>66</sup> V. I. Bregadze, V. Ts. Kampel, A. Ya. Usiatinsky, N. N. Godovikov, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *154*, C1-C2.
- <sup>67</sup> V. I. Bregadze, A. Ya. Usiatinsky, N. N. Godovikov, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *292*, 75-80.
- <sup>68</sup> V. I. Bregadze, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 209.
- <sup>69</sup> I. A. Lobanova, V. I. Bregadze, S. V. Timofeev, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, F. M. Dolgushin, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *597*, 48.
- <sup>70</sup> (a) J. Li, M. Jones Jr., *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4162-4163; (b) C. Viñas, G. Barberá, J. M. Oliva, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6555-6562; (c) H. Yamazaki, K. Ohta, Y. Endo, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 3119-3122.

- <sup>71</sup> (a) S. Robertson, D. Ellis, T. D. McGrath, G. M. Rosair, A. J. Welch, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1293-1301; (b) W. Chen, J. J. Rockwell, C. B. Knobler, D. E. Harwell, M. F. Hawthorne, *Polyhedron*, **1999**, 18, 1725-1734; (c) A. V. Safronov, N. I. Shlyakhtina, M. F. Hawthorne, *Organometallics*, **2012**, 31, 2764-2769.
- <sup>72</sup> M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, *JACS*, **1968**, 90 (4), 896-901.
- <sup>73</sup> G. Barberá, C. Viñas, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657, 217-223.
- <sup>74</sup> G. F. Jin, J.-H. Hwang, J.-D. Lee, K.-R. Wee, I.-H. Suha, S. O. Kang, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9398-9400.
- <sup>75</sup> J. Li, C. F. Logan, M. Jones Jr., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30 (25), 4866-4868.
- <sup>76</sup> K. Aizawa, K. Ohta, Y. Endo, *Heterocycles*, **2010**, 80 (1), 369-377.
- <sup>77</sup> L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 16, 371-379.
- <sup>78</sup> E. L. Hoel, M. F. Hawthorne, *JACS*, **1973**, 95, 2712.
- <sup>79</sup> Parshall, G.W., *Account Chem. Res.*, **1970**, 3, 139-144.
- <sup>80</sup> (a) E. L. Hoel, M. F. Hawthorne, *JACS*, **1974**, 96, 6770-6771; (b) E. L. Hoel, M. F. Hawthorne, *JACS*, **1975**, 97, 6388-6395.
- <sup>81</sup> E. L. Hoel, M. F. Hawthorne, *JACS*, **1974**, 96, 4676-4677.
- <sup>82</sup> K. P. Callahan, M. F. Hawthorne, "Ten years of metalaboranes" en *Adv. Organomet. Chem.*, **1976**, 14, 145.
- <sup>83</sup> L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, T. Solomun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 317.
- <sup>84</sup> (a) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 604, 170; (b) J-Y. Bae, Y-J. Lee, S-J. Kim, J. Ko, S. Cho, S. O. Kang, *Organometallics*, **2000**, 19, 1514; (c) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 149; (d) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1782; (e) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 388; (f) G-X. Jin, J-Q. Wang, C. Zhang, L-H. Weng, M. Herberhold, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 259; (g) J-Q. Wang, S. Cai, G-X. Jin, L-H. Weng, M. Herberhold, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 7342; (h) J-Q. Wang, M. Herberhold, G-X. Jin, *Organometallics*, **2006**, 25, 3508; (i) G-X. Jin, J-Q. Wang, *Dalton Trans.*, **2006**, 86; (j) S. Liu, J-Q. Wang, L-H. Weng, G-X. Jin, *Dalton Trans.*, **2007**, 3792; (k) D-H. Wu, C-H. Wu, Y-Z. Li, D-D. Guo, X-M. Wang, H. Yan, *Dalton Trans.*, **2009**, 285; (l) D-H. Wu, C-H. Wu, X. Liu, G. Guoyiqibayi, D-D. Guo, G. Lv, X-M. Wang, H. Yan, H. Jiang, Z-H. Lu, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2352; (m) J. Hu, G. Liu, Q. Jiang, R. Zhang, W. Huang, H. Yan, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 11199; (n) Z-W. Xu, L. Han, C. Ji, R. Zhang, X-J. Shen, H. Yan, *Dalton Trans.*, **2011**, 6992; (o) Z.-J. Yao, B. Xu, X.-K. Huo, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 747, 85-89.
- <sup>85</sup> (a) A. V. Usatov, E. V. Martynova, F. M. Dolgushin, A. S. Peregudov, M. Yu. Antipin, Y. N. Novikov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2565-2567; (b) A. V. Usatov, E. V. Martynova, F. M. Dolgushin, A. S. Peregudov, M. Yu. Antipin, Y. N. Novikov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 29-33.

- <sup>86</sup> Y. J. Lee, J. D. Lee, S. J. Kim, J. Ko, I. H. Suh, M. Cheong, S. O. Kang, *Organometallics*, **2004**, *23*, 135-143.
- <sup>87</sup> A. M. Prokhorov, P. A. Slepukhin, V. L. Rusinov, V. N. Kalinin, D. N. Kozhevnikov, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 7713-7715.
- <sup>88</sup> N. Fey, M. F. Haddow, R. Mistry, N. C. Norman, A. G. Orpen, T. J. Reynolds, P. G. Pringle, *Organometallics*, **2012**, *31*, 2907-2913.
- <sup>89</sup> M. Y. Tsang, C. Viñas, F. Teixidor, J. G. Planas, N. Conde, R. SanMartin, M. T. Herrero, E. Domínguez, A. Lledós, P. Vidossich, D. Choquesillo-Lazarte, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 9284-9295.
- <sup>90</sup> D. Liu, L. Dang, Y. Sun, H. S. Chan, Z. Lin, Z. Xie, *JACS*, **2008**, *130*, 16103-16110.
- <sup>91</sup> A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V. N. Kalinin, A. V. Usatov, L. I. Zakharkin, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)*, **1982**, *8*, 240.
- <sup>92</sup> G. Liu, J. Hu, J. Wen, H. Dai, Y. Li, H. Yan, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 4187.
- <sup>93</sup> A. D. Ryabov, A. V. Eliseev, E. S. Sergeyenko, A. V. Usatov, L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 1485.
- <sup>94</sup> M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *JACS*, **1965**, *87*, 1818.
- <sup>95</sup> D. A. Brown, M. O. Fanning, N. J. Fitzpatrick, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1823-1824.
- <sup>96</sup> A. M. Spokoyny, C. D. Lewis, G. Teverovskiy, S. L. Buchwald, *Organometallics*, **2012**, *31*, 8478.
- <sup>97</sup> J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*(10), 2658-2666.
- <sup>98</sup> **Ligandos (N, S)**. (a) S.-W. Chung, J. Ko, K. Park, S. Cho, S. O. Kang, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1999**, *64*, 883; (b) X. Wang, G.-X. Jin, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 5758; (c) F. Teixidor, A. Laromaine, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, R. Vespalec, H. Horakova, *Dalton Trans.*, **2008**, 345; (d) Z.-J. Yao, G. Su, G.-X. Jin, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 13298; (e) Z.-J. Yao, G.-X. Jin, *Organometallics*, **2012**, *31*, 1767.
- <sup>99</sup> **Ligandos (N, Se)**. Z.-J. Yao, B. Xu, G. Su, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *721*, 31.
- <sup>100</sup> **Ligandos (P, N)**. H.-S. Lee, J.-Y. Bae, J. Ko, Y. S. Kang, H. S. Kim, S.-J. Kim, J.-H. Chung, S. O. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *614*, 83.
- <sup>101</sup> **Ligandos (P, S)**. (a) H.-S. Lee, J.-Y. Bae, J. Ko, Y. S. Kang, H. S. Kim, S. O. Kang, *Chem. Lett.*, **2000**, 602; (b) H.-S. Lee, J.-Y. Bae, D.-H. Kim, H. S. Kim, S.-J. Kim, S. Cho, J. Ko, S. O. Kang, *Organometallics*, **2002**, *21*, 210; (c) X.-K. Huo, G. Su, G.-X. Jin, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 1954.
- <sup>102</sup> **Ligandos (P, Si)**. (a) Y.-J. Lee, J.-Y. Bae, S.-J. Kim, J. Ko, M.-G. Choi, S. O. Kang, *Organometallics*, **2000**, *19*, 5546; (b) T. Lee, S. Kim, M. S. Kong, S. O. Kang, J. Ko, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2002**, *23*, 845; (c) Y.-J. Lee, J.-D. Lee, S.-J. Kim, S. Keum, J. Ko, I.-H. Suh, M. Cheong, S. O. Kang, *Organometallics*, **2004**, *23*, 203.
- <sup>103</sup> **Ligandos (O, S)**. Q. Jiang, Z. Wang, Y. Li, H. Yan, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 5880.
- <sup>104</sup> K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 1420-1450.
- <sup>105</sup> Y. Wu, P. J. Carroll, S. O. Kang, W. Quintana, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4753-4761.

- <sup>106</sup> A. R. Genady, *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, *44*, 409-416.
- <sup>107</sup> R. Luguia, L. Jaquinod, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, Kevin M. Smith, *Tetrahedron*, **2004**, *60* (12), 2757-2763.
- <sup>108</sup> N. Tsuboya, M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Ito, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2701-2705.
- <sup>109</sup> R. Luguia, L. Jaquinod, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 2757.
- <sup>110</sup> (a) P. Lindstrom, C. Naeslund, S. Sjöberg, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41* (5), 751-754; (b) I. M. Wyzlic, W. Tjarks, A. H. Soloway, D. J. Perkins, M. Burgos, K. P. O'Reilly, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4541-4547. (c) S. Sjöberg, M. F. Hawthorne, S. Wilmoth, P. Lindstroem, *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 430-435. (d) I. M. Wyzlic, A. H. Soloway, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33* (49), 7489-7490; (e) A. Varadarajan, M. F. Hawthorne, *Bioconjugate Chem.*, **1991**, *2*, 242-253.
- <sup>111</sup> Z. Yinghuai, X. Shiwei, V. R. Vangala, S. C. Chia, A. Cheong, O. N. Qin, N. S. Hosmane, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 721-722, 119-123.
- <sup>112</sup> B. Xu, Y.-P. Wang, Z.-J. Yao, G.-X. Jin, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 1530.
- <sup>113</sup> J.-D. Lee, H.-S. Kim, W.-S. Han, S. O. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 463-468.
- <sup>114</sup> (a) P. Droese, C. G. Hrib, F. T. Edelmann, *JACS*, **2010**, *132*, 15540; (b) N. Harmgarth, D. Grasing, P. Droese, C. G. Hrib, P. G. Jones, V. Lorenz, L. Hilfert, S. Busse, F. T. Edelmann, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 5001; (c) P. Hillebrand, C. G. Hrib, N. Harmgarth, P. G. Jones, V. Lorenz, M. Kuhling, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, *46*, 127; (d) B. Xu, Z.-J. Yao, G.-X. Jin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ. Chem. Bull.)*, **2014**, 963; (e) S. Ren, Z. Qiu, Z. Xie, *Organometallics*, **2013**, *32*, 4292.
- <sup>115</sup> K. Peter, C. Vollhardt, Neil E. Schore, *Química Orgánica*, 2ª Ed., **1996**, 659.
- <sup>116</sup> L. I. Zakharkin, Y. A. Chapovskii, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, *5* (19), 1147-1150.
- <sup>117</sup> L. I. Zakharkin, A. I. L'vov, *J. Organomet. Chem.*, **1966**, *5* (4), 313-319.
- <sup>118</sup> R. N. Grimes. *Carboranes*; Academic Press: New York, Second Edition, **2011**, capítulo 9, sección 9.8.1.1, pág. 420; y referencias incluidas.
- <sup>119</sup> W. Neumann, M. Hiller, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 4935-4937.
- <sup>120</sup> V. A. Ol'shevskayaa, A. V. Makarenkova, E. G. Kononovaa, P. V. Petrovskii, E. V. Verbitskii, G. L. Rusinova, V. N. Kalinina, and Academician V. N. Charushin, *Doklady Chemistry*, **2010**, *434*, 245-248.
- <sup>121</sup> H. Nakamura, K. Aoyagi, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *574*, 107-115.
- <sup>122</sup> A. Sousa-Pedrares, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2998-3000.
- <sup>123</sup> (a) F. P. Cossío, C. Alonso, B. Lecea, M. Ayerbe, G. Rubiales, F. Palacios, *JOC*, **2006**, *71*, 2839-2847; (b) F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J. M. de los Santos, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 523-575.
- <sup>124</sup> A. V. Kirsanov, *Isv. Akad. Nauk. SSSR*, **1951**, *45*, 426.
- <sup>125</sup> H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **1919**, *2*, 635.

- <sup>126</sup> A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**.
- <sup>127</sup> E. I. Matrosov, V. A. Gilyarov, V. Yu. Kovtun, M. I. Kabachnik, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1971**, 6, 1162-1168.
- <sup>128</sup> A. L. Llamas-Sainz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarín, A. Vidal, *Acta Cryst.*, **1992**, C48, 1940-1945.
- <sup>129</sup> R. D. Kennedy, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4782-4784.
- <sup>130</sup> R. J. Blanch, L. C. Bush, M. Jones Jr., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 198-199.
- <sup>131</sup> R. A. Kasar, G. M. Knudsen, S. B. Kahl, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2936-2940.
- <sup>132</sup> G.M. Sheldrick, SADABS: Program for absorption correction using area detector data. University of Göttingen, Germany, **1996**.
- <sup>133</sup> SHELX97 [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB] - Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.
- <sup>134</sup> ORTEP3 for Windows - L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, 30, 565.
- <sup>135</sup> L. Monnereau, D. Sémeril, D. Matt, *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, 355, 1351-1360.
- <sup>136</sup> S. Ramírez-Rave, F. Estudiante-Negrete, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, J.-M. Grévy, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 749, 287-295.
- <sup>137</sup> H. Wójtowicz, M. Chojnacka, J. Mlochowski, J. Palus, L. Syper, D. Hudecova, M. Uher, E. Piasecki, M. Rybka., *Il Farmaco*, **2003**, 58, 1235-1242.
- <sup>138</sup> M. Mbuyi, M. Evers, G. Tihange, A. Luxen, L. Christiaens., *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24 (52), 5873-5876.
- <sup>139</sup> Franklin A. Davis, Orum D. Stringer, John P. McCauley Jr., *Tetrahedron*, **1985**, 41 (21), 4747-4755.
- <sup>140</sup> E. Labisbal, L. Rodriguez, A. Vizoso, M. Alonso, J. Romero, J.-A. García-Vázquez, A. Sousa-Pedrares, A. Sousa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 63 I, 2107-2114.
- <sup>141</sup> (a) C. G. Mortimer, G. Wells, J.-P. Crochard, E. L. Stone, T. D. Bradshaw, M. F. G. Stevens, A. D. Westwell, *J. Med. Chem.*, **2006**, 49, 179-185; (b) S. Aiello, G. Wells, E. L. Stone, H. Kadri, R. Bazzi, D. R. Bell, M. F. G. Stevens, C. S. Matthews, T. D. Bradshaw, A. D. Westwell, *J. Med. Chem.*, **2008**, 51, 5135-5139; (c) C. J. Lion, C. S. Matthews, G. Wells, T. D. Bradshaw, M. F. G. Stevens, A. D. Westwell, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, 16, 5005-5008.
- <sup>142</sup> C. S. Radatz, D. S. Rampon, R. A. Balaguez, D. Alves, P. H. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 6945-6952.
- <sup>143</sup> S. Banerjee, L. Adak, B. C. Ranu., *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 2149-2152.
- <sup>144</sup> M. Thakur, A. Thakur, P. V. Khadikar, C. T. Supuran, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2005**, 15, 203-209.
- <sup>145</sup> L. Hu, B. Mauze, L. Miginiac, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques*, **1977**, 284 (4), 195-198.
- <sup>146</sup> C. L. Allaway, M. Daly, M. Nieuwenhuyzen, G. C. Sanders, *J. Fluor. Chem.*, **2002**, 115, 91-99.
- <sup>147</sup> N. I. Petrenko, M. M. Kozlova, T. N. Gerasimova, *J. Fluor. Chem.*, **1987**, 36, 93-98.
- <sup>148</sup> T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 48-76.



- <sup>149</sup> H. Beall, *"Boron Hydride Chemistry"*, editor E. L. Muetterties, Academic Press, New York, **1975**, 301-347.
- <sup>150</sup> M. G. Davidson, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, K. Wade, *Chem. Commun.*, **1996**, 19, 2285-2286.
- <sup>151</sup> J. Llop, C. Viñas, J. M. Oliva, F. Teixidor, M. A. Flores, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657, 232-238.
- <sup>152</sup> U. Venkatasubramanian, D. J. Donohoe, D. Ellis, B. T. Giles, S. A. Macgregor, S. Robertson, G. M. Rosair, A. J. Welch, A. S. Batsanov, L. A. Boyd, R. C. B. Copley, M. A. Fox, J. A. K. Howard, K. Wade, *Polyhedron*, **2004**, 23, 629-636.
- <sup>153</sup> L. A. Boyd, W. Clegg, R. C. B. Copley, M. G. Davidson, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. McKinnon, R. J. Peace, K. Wade, *Dalton Trans.*, **2004**, 2786-2799.
- <sup>154</sup> V. A. Kozlov, D. V. Aleksanyan, Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovskii, A. A. Vasilev, I. L. Odinets, *Organometallics*, **2011**, 30, 2920-2934.
- <sup>155</sup> W. E. Hill, L. M. Silva-Trivino, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 361-364.
- <sup>156</sup> R. Kivekäs, F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1995**, 51, 1868.
- <sup>157</sup> R. Kivekäs, R. Sillanpää, F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, M. Abad, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1995**, 51, 1864.
- <sup>158</sup> M. A. McWhannell, G. M. Rosair, A. J. Welch, F. Teixidor, C. Viñas, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1996**, 52, 3135.
- <sup>159</sup> (a) T. Lee, S. W. Lee, H. G. Jang, S. O. Kang, J. Ko, *Organometallics*, **2001**, 20, 741-748; (b) J.-D. Lee, S.-J. Kim, D. Yoo, J. Ko, S. Cho, S. O. Kang, *Organometallics*, **2000**, 19, 1695-1703; (c) A. S. Batsanov, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, R. Kivekäs, A. Laromaine, R. Sillanpää, C. Viñas, K. Wade, *Dalton Trans.*, **2004**, 3822-3828; (d) C. Lee, J. Lee, S. W. Lee, S. O. Kang, J. Ko, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3084-3090.
- <sup>160</sup> T. P. Lockhart, W. F. Manders, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25(7), 892-895.
- <sup>161</sup> A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3260.
- <sup>162</sup> D. Shimizu, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2716-2728 y referencias incluidas.
- <sup>163</sup> R. Zanelia, M. Graziani, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 2736-2738.
- <sup>164</sup> R. S. Nyholm, J. F. Skier, M. H. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 38.
- <sup>165</sup> G. C. Fortman, T. Kégl, C. D. Hoff, *Current Org. Chem.*, **2008**, 12, 1279-1297.
- <sup>166</sup> J. M. Gonzales, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics*, **2005**, 24, 4908-4914.
- <sup>167</sup> J. Wencel-Delord, T. Dröge, F. Liu, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4740-4761.
- <sup>168</sup> J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth.*, **1960**, 6, 218.
- <sup>169</sup> C. López, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650, 258-267.
- <sup>170</sup> F. P. Fanizzi, F. P. Intini, L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 199-202.

- <sup>171</sup> J. L. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 240, 349.
- <sup>172</sup> P. Apodaca, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Main Group Met. Chem.*, **2001**, 24, 597.
- <sup>173</sup> T. Krauter, B. Neumuller, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1998**, 53, 503.
- <sup>174</sup> (a) M. T. Pereira, J. M. Antelo, L. A. Adrio, J. Martinez, J. M. Ortigueira, M. Lopez-Torres, J. M. Vila, *Organometallics*, **2014**, 33, 3265; (b) T. S. Lobana, G. Bawa, G. Hundal, M. Zeller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 931; (c) P. Paul, P. Sengupta, S. Bhattacharya, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 724, 281; (d) P. Chellan, S. Nasser, L. Vivas, K. Chibale, G. S. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 2225; (e) J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, H. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4193; (f) L. A. Adrio, A. Amoedo, J. M. Antelo, J. J. Fernández, J. Martínez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. M. Vila, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2204; (g) J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, M. López-Torres, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2891; (h) A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, M. T. Pereira, M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 613; (i) J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, M. T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2006**, 25, 2848; (j) J. Martinez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, B. Bermudez, J. M. Antelo, A. Fernandez, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2012**, 31, 217; (k) T. S. Lobana, P. Kumari, R. J. Butcher, T. Akitsu, Y. Aritake, J. Perles, F. J. Fernandez, M. C. Vega, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 701, 17; (l) J. Dutta, S. Bhattacharya, *RSC Advances*, **2013**, 3, 10707; (m) J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2721; (n) M. Adams, C. de Kock, P. J. Smith, K. Chibale, G. S. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 736, 19.
- <sup>175</sup> (a) D. Lata, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. Martinez, B. Bermudez, J. J. Fernandez, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2012**, 41, 30; (b) S. Halder, P. Paul, S.-M. Peng, G. H. Lee, A. Mukherjee, S. Dutta, U. Sanyal, S. Bhattacharya, *Polyhedron*, **2012**, 45, 177; (c) D. Vazquez-Garcia, A. Fernandez, J. J. Fernandez, M. Lopez-Torres, A. Suarez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 199; (d) P. Chellan, K. M. Land, A. Shokar, A. Au, S. Hwan An, C. M. Clavel, P. J. Dyson, C. de Kock, P. J. Smith, K. Chibale, G. S. Smith, *Organometallics*, **2012**, 31, 5791.
- <sup>176</sup> M. S. Hannu, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, M. Ahlgen, *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3, 397.
- <sup>177</sup> H. M. Colquhoun, T. J. Greenhough, M. G. H. Wallbridge, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1976**, 1019.
- <sup>178</sup> D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 1363.
- <sup>179</sup> D. O'Connell, T. R. Spalding, G. Ferguson, J. F. Gallagher, J. D. Kennedy, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 503, C12-C15.

- <sup>180</sup> (a) N. W. Alcock, J. G. Taylor, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 1805; (b) D. M. Michaelidou, D. M.P. Mingos, D. J. Williams, A. W. J. White, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 562, 105; (c) S. Robertson, D. Ellis, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 680, 286; (d) D. R. Baghurst, R. C. B. Copley, H. Fleischer, D. M. P. Mingos, G. O. Kyd, L. J. Yellowlees, A. J. Welch, T. R. Spalding, D. O'Connell, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 447, C14; (e) R. L. Thomas, A. J. Welch, G. O. Kyd, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1998**, 54, 588; (f) K. F. Shaw, B. D. Reid, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 482, 207; (g) T. D. McGrath, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1755.
- <sup>181</sup> F. Teixidor, C. Viñas, R. Benakki, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 1719-1723.
- <sup>182</sup> F. Nanteuil, J. Waser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 12075.
- <sup>183</sup> D. W. Meek, G. Dyer, M. O. Workman, *Inorg. Synth.*, **1978**, 16, 168.
- <sup>184</sup> S.-Y. Pyun, Y.-H. Lee, T.-R. Kim, *Kinetics and Catalysis*, **2005**, 46 (1), 21-28.
- <sup>185</sup> R. K. R. Jetti, R. Boese, T. S. Thakur, V. R. Vangala, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, **2004**, 2526-2527.
- <sup>186</sup> A. Laromaine, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, R. Benakki, B. Gruner, C. Vinas, *Dalton Trans.*, **2005**, 1785.
- <sup>187</sup> M. Sun, Y.-S. Zang, L.-K. Hou, X.-X. Chen, W. Sun, S.-D. Yang, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 6796-6801.
- <sup>188</sup> Y.-J. Kim, K.-Y. Choi, S. G. Lee, Z. N. Zheng, S. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2014**, 35, 1205.
- <sup>189</sup> (a) E. G. Burns, S. S. C. Chu, P. de Meester, M. Lattman, *Organometallics*, **1986**, 5, 2383-2384; (b) G. E. Ball, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, S. J. Rettigt, *Organometallics*, **1991**, 10, 3767-3769; (c) R. Dorta, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1827-1834.
- <sup>190</sup> J. Cámpora, P. Palma, D. del Río, J. A. López, P. Valergab, *Chem. Commun.*, **2004**, 1490-1491.
- <sup>191</sup> O. J. Scherer, H. Jungmann, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 208, 153-159.
- <sup>192</sup> (a) C. A. Grapperhaus, S. Poturovic, M. S. Mashuta, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4309-4311; (b) D. Sellmann, A. Hille, A. Rösler, F. W. Heinemann, M. Moll, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, B. A. Hess, W. Bauer, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 819-830.
- <sup>193</sup> L. Heinrich, A. Mary-Verla, J. Vaissermann, J.-C. Chottard, Y. Li, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 2462-2468.
- <sup>194</sup> T. T. Chen, Y. S. Chen, Y. H. Chang, J. C. Wang, Y. F. Tsai, G.-H. Lee, T. S. Kuoc, H. F. Hsu, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1109-1111.
- <sup>195</sup> V. Gómez-Benítez, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 1-6.
- <sup>196</sup> (a) C. J. Wallis, I. L. Kraft, J. N. Murphy, B. O. Patrick, P. Mhrkhodavandi, *Organometallics*, **2009**, 28, 3889-3895; (b) R. Bielsa, A. Larrea, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1724-1736; (c) S. D. J. Brown, W. Henderson, K. J. Kilpin, B. K. Nicholson, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 1310-1315.



- <sup>197</sup> (a) J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Bühl, J. F. Hartwig, *JACS*, **2004**, *126*, 1184-1194; (b) M. Yamashita, I. Takamiya, K. Jin, K. Nozaki, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4588-4595.
- <sup>198</sup> K. V. Vivekananda, S. Dey, A. Wadawale, N. Bhuvanesh, V. K. Jain, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 2153-2161; (b) K. V. Vivekananda, S. Dey, A. Wadawale, N. Bhuvaneshb, V. K. Jain, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 14158-14167.
- <sup>199</sup> G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5137-5154.
- <sup>200</sup> J. A. Todd, D. Caiazza, E. R. T. Tiekink, L. M. Rendina, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *352*, 208.
- <sup>201</sup> K. Base, M. W. Grinstaff, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1432.
- <sup>202</sup> M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.*, **1988**, *36*, 1.
- <sup>203</sup> **HB** (a) A. A. Koridze, S. A. Kuklin, A. M. Sheloumov, M. V. Kondrashov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, P. V. Petrovskii, E. V. Vorontsov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ.Chem.Bull.)*, **2003**, 2610; (b) H. Brunner, A. Apfelbacher, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 917; (c) Yanjun Zhu, Chun-Hsing Chen, C. M. Fafard, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 7980.
- <sup>204</sup> **HC** (a) M. Yamashita, J. F. Hartwig, *JACS*, **2004**, *126*, 5344; (b) M. D. Walter, P. S. White, M. Brookhart, *Chem. Commun.*, **2009**, 6361.
- <sup>205</sup> V. Cordero-Pensado, V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 4007.
- <sup>206</sup> M. Tanabe, N. Ishikawa, M. Chiba, T. Ide, K. Osakada, T. Tanase, *JACS*, **2011**, *133*, 18598.
- <sup>207</sup> M. K. Pal, V. K. Jain, A. P. Wadawale, S. A. Glazun, Z. A. Starikova, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *696*, 4257.
- <sup>208</sup> (a) N. P. Kushwah, V. K. Jain, A. Wadawale, O. B. Zhidkova, Z. A. Starikova, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 4146-4151; (b) J. D. McKinney, H. Chen, T. A. Hamor, K. Paxton, C. J. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2163.